ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN'T HOFF

UNTER MITWIRKUNG VON

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · G. JOOS · F. SIMON

ABTEILUNG A

CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE

SCHRIFTLEITUNG VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · F. SIMON

137. BAND, 1/4. HEFT

BREDIG-HEFT

MIT 84 FIGUREN IM TEXT



LEIPZIG 1928 · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

Ausgegeben Oktober 1928

Printed in Germany

Inhalt.

Bemerkung.

Von Abhandlungen, die 1½ Druckbogen (24 Seiten) nicht übersteigen, erhalten die Herren Mitarbeiter 100, von umfangreicheren Arbeiten 50 Abdrücke umsonst, eine grössere Anzahl auf Wunsch und gegen Erstattung der Herstellungskosten. Werden mehr als 100 bzw. 50 Abzüge gewünscht, so ist dies bereits auf dem Manuskript zu bemerken. Es wird ersucht, eine unverbindliche Preisangabe einzufordern.

Den zur Veröffentlichung eingereichten Mitteilungen ist die Versicherung des Verfassers beizufügen, dass eine Publikation an anderer Stelle nicht erfolgt ist und ohne Genehmigung der Redaktion der Zeitschrift nicht erfolgen wird.

Manuskripte erbeten an Herrn Prof. Dr. Bodenstein, bzw. Herrn Dr. Simon, Berlin NW 7, Bunsenstr. 1, oder Herrn Prof. Dr. Drucker, Leipzig C 1, Haydnstr. 1 pt.

ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND **J. H. VAN 'T HOFF**

UNTER MITWIRKUNG VON

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · G. JOOS · F. SIMON

ABTEILUNG A

CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK
ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE

SCHRIFTLEITUNG:

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · F. SIMON

BAND 137

MIT 96 FIGUREN IM TEXT UND EINEM PORTRÄT



LEIPZIG 1928 • AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

PRINTED IN GERMANY

Ri

Br

Ho

A.

Er

Ja

P.

A.

Mo

E.

H.

H.

L.

A.

Bo

K.

Inhalt von Band 137.

Heft 1 bis 4.

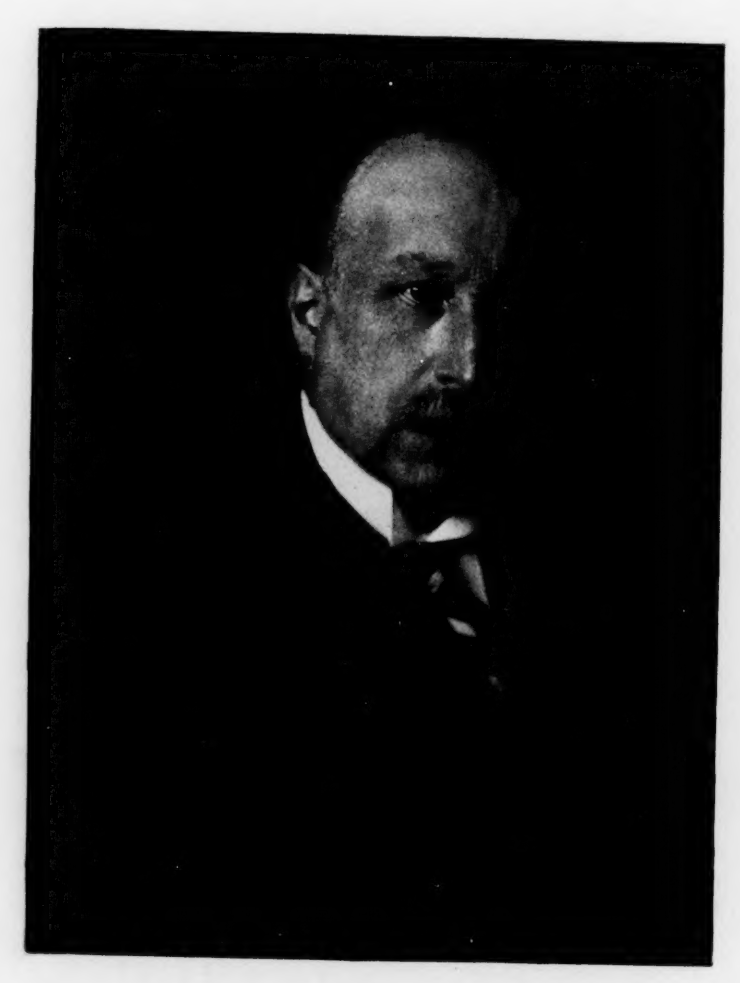
Bredig-Festschrift.

Ausgegeben im Oktober 1928.

Heft 5 und 6.

Ausgegeben im Oktober 1928.

Bücherschau.



G. Bredig.

Gravure u. Druck Meisenbach Riffarth & Co. A.G. Leipzig.



GEORG BREDIG

ZUM SECHZIGSTEN GEBURTSTAGE

1. OKTOBER 1928

GEWIDMET

VON

SCHÜLERN UND FREUNDEN

Pyrochemische Daniellketten.

Von

Richard Lorenz und Fritz Michael.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 20. 5. 28.)

Inhalt.

A. Einleitung.

Es wird nachstehend über die Messung folgender pyrochemischer Daniellketten berichtet:

Zinn | Zinnchlorür | Thallochlorid | Thallium
Blei | Bleichlorid | Thallochlorid | Thallium
Zink | Zinkchlorid | Zinnchlorür | Zinn
Zink | Zinkchlorid | Cadmiumchlorid | Cadmium
Zink | Zinkchlorid | Bleichlorid | Blei
Zink | Zinkchlorid | Thallochlorid | Thallium.

Magnesium | Magnesiumchlorid | Bleichlorid | Blei
Magnesium | Magnesiumchlorid | Cadmiumchlorid | Cadmium
Magnesium | Magnesiumchlorid | Thallochlorid | Thallium
Magnesium | Magnesiumchlorid | Zinkchlorid | Zink.

B. Apparatur.

Beim Aufbau der Apparatur konnten die neueren Erfahrungen auf diesem Gebiete mit geringen Änderungen berücksichtigt werden[1]).

---

[1]) Rich. Lorenz und Fr. Oppenheimer, Z. anorgan. u. allgem. Chem. **161**, 183. 1927.

M. F. M.

In einem Glasrohr von 35 cm Länge und 40 bis 42 mm lichter Weite, das die Form eines grossen Reagensrohres hat, befand sich das als Zwischenelektrolyt dienende schmelzflüssige Salz. Das Rohr (Hauptrohr genannt) bestand aus schwer schmelzbarem Jenaer Verbrennungsglas, und bei Ketten, die besonders hohe Temperatur erforderten, aus dem neuen, von Schott u. Gen. auf den Markt geachten Supremaxglas.

Dem sonst gern verwandten Porzellan wurde Glas deshalb vorgezogen, weil man die Vorgänge innerhalb der Kette beobachten und technische Fehler leichter entdecken und ausschalten konnte. In dem durch einen Asbestschieferdeckel gut verschlossenen Hauptrohr standen die zur Aufnahme je eines Metalls und des dazugehörigen Salzes dienenden Elektrodenröhren und das Schutzrohr des Thermoelements; diese Gefässe bestanden aus demselben Material wie das Hauptrohr. Die Elektrodenröhren von etwa 36 cm Länge und 8 bis 9 mm lichter Weite haben ebenfalls die Form eines Reagensglases; sie besitzen in 3 cm Höhe vom Boden eine seitliche Öffnung. Ebenso wie in der Arbeit von Lorenz und Oppenheimer wurde, um die Diffusion des Zwischenelektrolyten auf ein Minimum herabzudrücken, an die seitliche Öffnung ein U-förmiges Capillarröhrchen angeschmolzen, das mit einer kugelförmigen Erweiterung versehen und in eine feine Spitze ausgezogen war (Fig. 1, Nr. 3).

Zur Stromzuführung dienten lange Kohlenstäbe von 4 mm Dicke und 40 cm Länge, die durch Glasrohre von dem Salz isoliert waren. Glasrohr und Kohle sind unten gut zusammengeschmolzen, und nur ein Kohlespitzchen taucht in das geschmolzene Metall.

Zur Messung der Temperatur wurde das gebräuchliche, aus je einem Platin- und Platinrhodiumdraht bestehende Le Chateliersche Thermoelement verwandt, das von der Firma Heräus geliefert, in der üblichen Weise von der Technischen Reichsanstalt kontrolliert und überdies mit genau bekannten Fixpunkten (Schmelzpunkt von Zinn, Blei, Zink, Antimon, Kochsalz) nachgeeicht wurde.

Das Hauptrohr befand sich in einem elektrischen Ofen aus nahtlosem Mannesmann-Stahlrohr mit Chromnickeldrahtwicklung; dieser Ofen stand in einem grossen, mit Magnesia usta gefüllten Kasten, um Wärmeverluste durch Ausstrahlung möglichst zu vermeiden und bequem die Temperatur innerhalb weniger Grade konstant halten zu können.

Thermokraft und EMK der Kette wurden zum grössten Teil gegen

Teilspannungen eines über einen grösseren Widerstand geschlossenen Akkumulators kompensiert; die Restausschläge wurden mit einem Spiegelgalvanometer gemessen. Die Spannung des Akkumulators wurde dabei dauernd mit der eines WESTON-Normalelements verglichen.

C. Versuchsgang.

In die oben beschriebenen Elektrodenrohre wurde Metall und das zugehörige Metallchlorid eingefüllt und in das Hauptrohr entweder eines der beiden in den Elektrodenröhren befindlichen Salze oder ein Kaliumchlorid + Lithiumchlorid bzw. Kaliumchlorid + Natriumchlorid-Eutektikum eingetragen. Die Menge des Zwischenelektrolyten wurde so bemessen, dass im schmelzflüssigen Zustand die Capillaransätze der Elektrodenrohre gerade von Flüssigkeit bedeckt wurden. Aus dem mit Wasser gemessenen Volumen und den bekannten spez. Gewichten der geschmolzenen Salze wurde die nötige Menge Salz vorher berechnet. Die benutzten Metalle und Salze wurden in der reinsten, von Merck, Darmstadt, gelieferten Form bezogen und, soweit sie nicht in reinster und trockener Form zu haben waren, wie Zinnchlorür und Magnesiumchlorid, nach den unten beschriebenen Verfahren dargestellt. Die Füllung der Elektrodenröhre, in der sich dasselbe Salz wie im Hauptrohre befand, wurde in diesem stehend geschmolzen, der Inhalt des anderen Elektrodenrohres in einem kleinen elektrischen Ofen zum Schmelzen gebracht, damit nicht Schmelze aus dem Zwischenelektrolyten in die Capillare läuft; erst dann wurde es in das Hauptrohr eingesetzt. Wurde ein Eutektikum als Zwischenelektrolyt benutzt, so mussten beide Elektrodenrohre vorgewärmt werden.

Die Kette wurde auf die höchste in Betracht kommende Temperatur erhitzt und die Ablesung der EMK vorgenommen, nachdem etwa 5 Minuten Temperaturkonstanz wenigstens innerhalb 3° herrschte. Dann liess man die Kette jedesmal um ungefähr 30° abkühlen, nach hinreichend langer Temperaturkonstanz wurde die EMK wieder gemessen. Diese Messmethode ergibt zwar nur wenige Punkte zur Berechnung des Temperaturkoeffizienten, doch war sie bei der grossen Menge des angewandten Salzes zweckmässig, um vollen Temperaturausgleich zu erreichen. Vor jeder Messung wurde die Spannung des Akkumulators mit der des WESTON-Normalelements verglichen, wobei wegen der grossen Kapazität des Akkumulators meist nur sehr geringe Ausschläge zu kompensieren waren.

D. Versuchsergebnisse.

Um Ketten zu messen, die auf der einen Seite schmelzflüssiges Zinn und Zinnchlorür enthalten, erwies es sich als nötig, völlig wasserfreies, reines Zinnchlorür darzustellen, da wasserhaltiges Zinnchlorür an der Luft beim Erhitzen stark raucht und das auftretende Oxyd die EMK der Kette störend beeinflusst. Das Zinnchlorür des Handels ist immer wasserhaltig.

Zur Darstellung völlig wasserfreien Zinnchlorürs gingen wir von dem reinen Metall aus, das wir mit gut getrocknetem Chlorwasserstoff zu Chlorür umsetzten. In einem entenförmigen Rohr *E* (Fig. 1, Nr. 1) von

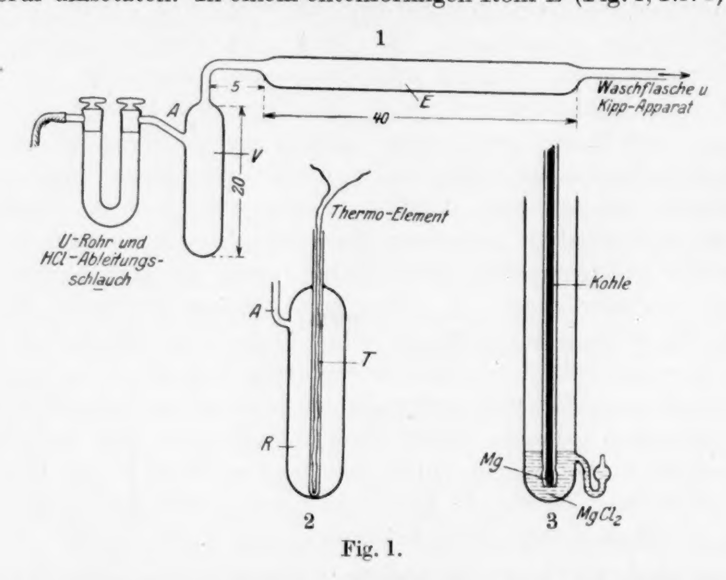


Fig. 1.

40 bis 50 cm Länge und 12 mm lichter Weite befindet sich das Metall. An dieser Ente ist eine Vorlage *V* von der Form eines Reagensglases angeschmolzen, die ein schräg stehendes seitliches Ansatzrohr *A* mit einem U-förmigen Chlorcalciumrohr *U* verbindet. Durch diesen, aus einem Stück bestehenden Apparat aus schwer schmelzbarem Jenaer Hartglas wird ein lebhafter Chlorwasserstoffstrom hindurchgeleitet, während die Ente in einem elektrischen Ofen auf etwas über 600° erhitzt wird; bei dieser Temperatur destilliert das gebildete Zinnchlorür (Schmp. 610°) in die Vorlage. Hat sich genügend Zinnchlorür angesammelt, so wird bei lebhaftem Chlorwasserstoffstrom erst die Vorlage und dann das Gasableitungsrohr abgeschmolzen. Das völlig

klar schmelzende Salz ist, da der ganze Apparat vor dem Versuch gut getrocknet wurde, nun sicher wasserfrei. Die Analyse des Zinnchlorürs (Titration mit Eisen-[3]chlorid) ergab völlige Wasserfreiheit (Reinheit 99·9%). Der Schmelzpunkt dieses Salzes wurde in einem völlig geschlossenen Gefäss bestimmt, so dass das Salz während der Messung kein Wasser anziehen konnte: das Zinnchlorür befand sich in einem Rohr *R* (Fig. 1, Nr. 2) aus schwer schmelzbarem Glas, in diesem Gefäss stand das Schutzrohr des Thermoelements *T*; der Rand des Glases war an das Schutzrohr angeschmolzen. Das Zinnchlorür wurde durch ein seitliches Ansatzrohr *A* eingefüllt, das dann sofort verschlossen wurde.

Die Messungen führten zu folgenden Resultaten:

1. Bestimmung	248° C	Mittelwert: 248·5° C.
2. ,,	248·5° C	
3. ,,	249° C	

In der Literatur fanden sich für den Schmelzpunkt von Zinnchlorür folgende Daten: Korreng[1]) 241° C, Rack[2]) 239° C, Menge[3]) 245° C, Herrmann[4]) 247° C.

I. Zinn, Zinnchlorür, Thallochlorid, Thallium.

Tabellen 1 und 2 enthalten die Messresultate der Kette Zinn | Zinnchlorür | Thallochlorid | Thallium. Die Kette wurde genau nach dem in der Versuchsanordnung beschriebenen Gang gemessen. Bei den Zinnketten wurde in der Zinnelektrode der Kohlestab nicht durch die Mitte der Schmelze zum Zinn geführt, sondern ein seitliches Ansatzrohr angebracht, durch das die Kohle in Berührung mit dem Metall kam, ein Verfahren, das bei allen Ketten angewandt wurde, die Zinn als eine Komponente enthielten. Diese Massnahme will eine Vermischung des nur schwer sich entmischenden Zinnchlorürs und Zinns verhindern.

In der Messreihe, die Tabelle 1 wiedergibt, wurde als Zwischenelektrolyt ein Eutektikum von Kaliumchlorid und Lithiumchlorid benutzt und bei den in Tabelle 2 angegebenen Versuchen Zinnchlorür. Da die oben beschriebene Methode zur Darstellung von reinstem Zinnchlorür die hierzu erforderlichen Mengen nur langsam liefert, wurde

---

[1]) Korreng, Neues Jahrb. f. Mineralogie, Blgbd. **37**, 51. 1914. [2]) Rack, Ztrblt. f. Mineral. u. Geol. S. 373. 1913. [3]) Menge, Z. anorgan. Chem. **72**, 162. 1911. [4]) Herrmann, Z. anorgan. Chem. **71**, 257. 1911.

ein nach der LORENZ-GRÜNAUERschen Methode dargestelltes Salz benutzt, da völlige Wasserfreiheit für den Zwischenelektrolyten nicht unbedingt nötig ist.

Tabelle 1. $Sn \mid SnCl_2 \mid KCl, LiCl \mid Tl_2Cl_2 \mid Tl$.

	T in Grad C	EMK in Millivolt	T in Grad C	EMK in Millivolt
	600	372	500	358
	600	389	500	372
	600	382	500	369
	600	388	500	371
	600	375	500	360
	600	386	500	370
	600	384	500	370
	600	380	500	365
Mittelwert:	600	382	500	367

T bedeutet die Temperatur, bei der die angegebenen EMK-Werte gemessen wurden, die EMK ist in Millivolt angegeben.

Der Temperaturkoeffizient der Kette errechnet sich zu:

$$\frac{dE}{dT} = \frac{382 - 367}{600 - 500} = 0{\cdot}15 \text{ Millivolt/Grad},$$

also ist $$E_t = 0{\cdot}367 + 0{\cdot}00015\,(t - 500) \text{ Volt}.$$

Die starken Schwankungen in den Messergebnissen der Tabellen 1 und 2 erklären sich wahrscheinlich dadurch, dass das Thalliummetall schwer oxydfrei zu erhalten ist.

Tabelle 2. $Sn \mid SnCl_2 \mid Tl_2Cl_2 \mid Tl$.

	550° C	480° C	460° C	440° C	426° C	400° C	380° C	350° C
	404	398	387	376	367	354	353	353·5
	400	391	382	—	366	366	363	351·5
	405	398	391	382	374	370	366	360·5
	402	394	385	377	370	366	364	362
	406	393	—	378	370	362	357	354
Mittelw.:	403	395	386	378	370	364	361	356

Bei 427° erstarrt das Thallochlorid.

Man kann den Temperaturkoeffizienten berechnen aus den Differenzen je zweier Werte der EMK, dividiert durch die Differenz der entsprechenden Temperaturen. Rechnet man den Temperaturkoeffizienten aus mehreren Werten aus, so erhält man in manchen Fällen etwas voneinander abweichende Ergebnisse; ganz entsprechend findet

man, wenn man die EMK mit den zugehörigen Temperaturen graphisch aufzeichnet, Punkte, die nicht auf einer Geraden liegen, sondern eine schwache Streuung um eine gerade Linie ergeben. Man kann aus den so gefundenen Werten die wahrscheinlichsten erhalten nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate. Wir haben bei einigen Messungen diese Rechnungen durchgeführt, doch waren die Abweichungen von den gemessenen Werten so gering, dass es genügt, den Temperaturkoeffizienten aus zwei Werten zu berechnen. Berechnet man für die in Tabelle 2 aufgezeichnete Kette den Temperaturkoeffizienten, und zwar für das Temperaturgebiet von 500° bis 427°, in dem alle bei der Kette beteiligten Komponenten schmelzflüssig sind, und dann für das Temperaturgebiet unterhalb 427°, in dem das Thalliumchlorid bereits erstarrt ist, aus den zwei Grenzwerten, so erhält man für das flüssige Gebiet:

$$\left(\frac{dE}{dT}\right) l = \frac{0{\cdot}403 - 0{\cdot}370}{550 - 427} = 0{\cdot}00045 \text{ Volt/Grad},$$

d. h. $E_t = 403 + 0{\cdot}45\,(t - 500)$ Millivolt,

für das Gebiet, in dem Tl_2Cl_2 erstarrt ist:

$$\left(\frac{dE}{dT}\right) S = \frac{0{\cdot}370 - 0{\cdot}356}{427 - 350} = 0{\cdot}00018 \text{ Volt/Grad},$$

d. h. $E_t = 370 + 0{\cdot}18\,(t - 427)$ Millivolt.

II. Blei, Bleichlorid, Thallochlorid, Thallium.

Tabelle 3 enthält die Messergebnisse der Kette Blei | Bleichlorid | Thallochlorid | Thallium. Als Zwischenelektrolyt wurde Bleichlorid verwandt.

Tabelle 3. $Pb \mid PbCl_2 \mid TlCl \mid Tl$.

	600° C	560° C	530° C	500° C
	Millivolt			
	405	389	378	368
	403	389	374	364
	396	—	—	357
	406	385	371	360
	400	382	372	363
	403	385	377	369
	407	392	378	364
	404	383	373	365
	410	392	382	368
Mittelwert:	404	387	376	365

Daraus errechnet sich:

$$E_t = 365 + 0{\cdot}39 \cdot (t - 500) \text{ Millivolt}.$$

III. Zink, Zinkchlorid, Zinnchlorür, Zinn.

Tabelle 4 enthält die Ergebnisse der Daniellkette Zink | Zinkchlorid | Zinnchlorür | Zinn; als Zwischenelektrolyt diente Zinkchlorid. Da Zinkchlorid ausserordentlich hygroskopisch ist, wurde bei den Versuchen, die in Tabelle 4a aufgezeichnet sind, die Kette in einer Chlorwasserstoffatmosphäre gemessen.

Tabelle 4. $Zn \mid ZnCl_2 \mid SnCl_2 \mid Sn$.

	500° C	470° C	450° C	430° C
	Millivolt			
	312	315	317	318·5
	304	307	309·5	312
	305	307	309	312
	307	309	311·5	314
	306	309	—	312
	301·5	307	307	309
	306	—	310	312·5
Mittelwert:	306	309	311	313

Daraus errechnet sich:

$$E_t = 306 - 0{\cdot}1\,(t - 500) \text{ Millivolt.}$$

Tabelle 4a. $Zn \mid ZnCl_2 \mid SnCl_2 \mid Sn$ in HCl.

500° C	470° C	450° C	430° C
Millivolt			
314	316	319·5	322
317	320	322	324

IV. Zink, Zinkchlorid, Cadmiumchlorid, Cadmium.

Tabelle 5 enthält die Messung der Kette Zink | Zinkchlorid | Cadmiumchlorid | Cadmium; als Zwischenelektrolyt wurde Zinkchlorid benutzt, nur bei dem mit * bezeichneten Versuch Cadmiumchlorid. Die beiden ersten Versuche auf Tabelle 5, die bei geringerer experimenteller Erfahrung und Geschicklichkeit ausgeführt wurden und von den übrigen Werten abweichen, sind bei der Berechnung des Mittelwerts nicht berücksichtigt worden. Bei 565° liegt der Schmelzpunkt von Cadmiumchlorid.

Tabelle 5. $Zn \mid ZnCl_2 \mid CdCl_2 \mid Cd$.

	650° C	625° C	600° C	575° C	560° C	540° C	510° C
	Millivolt						
	—	136	140	145	146	146·5	146·5
	—	135	138	144	150	150	150·5
	144	146	148	151	152	154	152
	143	145	149	151	151·5	153	152
	—	145	146	149	150	150	150
	*—	145	—	150	—	—	—
Mittelw.:	—	141·5	144·2	148·0	149·9	150·7	150·2

Daraus errechnet sich:

$$E_{625} = 141{\cdot}5 \text{ Millivolt}, \qquad \frac{dE}{dT} = -\,0{\cdot}13 \text{ Millivolt},$$

$$E_{575} = 148 \text{ Millivolt}, \qquad E_t = 148 - 0{\cdot}13 \cdot (t - 575) \text{ Millivolt}.$$

V. Zink, Zinkchlorid, Bleichlorid, Blei.

In Tabelle 6 finden sich die Resultate der Kette Zink | Zinkchlorid | Bleichlorid | Blei. Zwischenelektrolyt $PbCl_2$.

Tabelle 6. $Zn \mid ZnCl_2 \mid PbCl_2 \mid Pb$.

	600° C	560° C	530° C	500° C	490° C	470° C	450° C
	Millivolt						
	264	267	270	272·5	276	281	287
	265	269	271	274	275	279	284·5
	271	275	278	280	279·5	286	290
	268	272	275	277·5	280	286	290·5
	266·5	270	275	277	—	—	—
	265	269	272	275	281	286	291·5
Mittelw.:	266·5	270	273·5	276	278	283	289

Der Schmelzpunkt von Bleichlorid liegt zwischen der bei 500° und der bei 490° ausgeführten Messung.

Die zwei letzten Versuche sind mit grösster Sorgfalt ausgeführt und besonders lange an jedem gemessenen Temperaturpunkt konstant gehalten worden.

$$E_{600} = 266{\cdot}5 \text{ Millivolt}, \qquad E_{500} = 276 \text{ Millivolt}.$$

Daraus errechnet sich:

$$\frac{dE}{dT} = -\,0{\cdot}059 \text{ Millivolt/Grad}, \qquad E_t = 276 - 0{\cdot}095\,(t - 500) \text{ Millivolt}.$$

VI. Zink, Zinkchlorid, Thallochlorid, Thallium.

Tabelle 7. $Zn \mid ZnCl_2 \mid TlCl \mid Tl$.

	500° C	470° C	450° C	430° C
	Millivolt			
	124	109	100	90
	117	100	89	80
	100	85	76	68
	105	89	80	71
	110	96	88	78
	103	91	82	74
Mittelwert:	110	95	86	77

Die schlechte Reproduzierbarkeit dieser Kette erklärt sich, wie bei der Kette Zinn | Thallium, durch die leichte Oxydierbarkeit des Thalliummetalls. Hier kommt noch hinzu, dass das als Zwischenelektrolyt verwandte Zinkchlorid nur schwer ganz wasserfrei zu erhalten ist.

Daraus errechnet sich:

$$E_t = 110 + 0{\cdot}48\,(t - 500)\ \text{Millivolt.}$$

VII. Magnesium, Magnesiumchlorid, Bleichlorid, Blei.

Besondere Schwierigkeiten ergaben sich bei der Messung der Ketten, deren eine Elektrode Magnesium und Magnesiumchlorid bildete. Während bei allen bisher beschriebenen Ketten das Metall sich unterhalb seines Chlorids zu Boden setzte, schwimmt das geschmolzene Magnesium infolge seines geringeren spez. Gewichts (Magnesium 1·74, Magnesiumchlorid 2·32) auf dem $MgCl_2$. Und da bei hoher Temperatur (die Magnesiumketten wurden bei 750° gemessen) Mg an der Luft verbrennt, musste die Apparatur derart geändert werden, dass das geschmolzene Mg nicht mit der Luft in Berührung kam. Die Luft durch ein inaktives Gas zu verdrängen, wäre wegen der starken Reaktionsfähigkeit des Mg bei dieser Temperatur nur durch Verwendung von Edelgasen möglich gewesen.

Wie schon bei der Beschreibung der Apparatur erwähnt wurde, waren die Kohlestäbe, die in den Elektrodenröhren standen, durch Glasrohre isoliert. Bei den Mg-Elektroden wurde an diese Glasstäbe unten eine kleine glockenförmige Erweiterung angebracht und in diese

das *Mg* hineingesteckt. Das *Mg*-Metall wurde so zurechtgefeilt, dass es für diese Glocke noch etwas zu gross war und nur durch vorsichtiges Drehen und Pressen in diese hineingesteckt werden konnte, dadurch aber auch von selbst nicht wieder herausfiel. Recht schwierig war das Einsetzen der *Mg*-Elektrode in das geschmolzene $MgCl_2$. Es musste ziemlich rasch vor sich gehen, damit das *Mg* sich nicht an der Luft erwärmt, verbrennt und aus der Glocke herausfällt. Eine ganze Reihe Versuche scheiterten daher beim Einbringen des *Mg* in die Schmelze. War aber das *Mg* in das Elektrodenrohr eingesetzt, so war, da es völlig von schmelzflüssigem Salz umgeben, ein Oxydieren unmöglich (siehe Fig. 1, Nr. 3).

Magnesiumchlorid schmilzt bei 712°, und deshalb müssen die *Mg*-Ketten bis 750° gemessen werden. Für diese Ketten wurde das damals von Schott u. Gen. herausgebrachte quarzhaltige Supremaxglas benutzt, das diese Temperaturen noch aushält, ohne sich unter dem Gewicht des Inhalts zu deformieren.

Da das Magnesiumchlorid des Handels nicht trocken ist, musste aus den schon bei der Darstellung des Zinnchlorürs angegebenen Gründen wasserfreies $MgCl_2$ eigens dargestellt werden. Die Herstellung eines völlig wasserfreien Produkts geschah nach der von Richards und Parker[1]) zur Bestimmung des Molekulargewichts von $MgCl_2$ angewandten Methode, die W. Biltz[2]) modifiziert hat. *Mg*-Ammoniumchlorid wird unterhalb 100° vorgetrocknet und dann im *HCl*-Strom langsam erhitzt, bis alles Ammoniak herausdestilliert und reines trockenes Magnesiumchlorid zurückbleibt.

Bei der Messung der ersten *Mg*-Kette benutzten wir Bleichlorid als Zwischenelektrolyten; es zeigte sich, dass das Bleichlorid trotz der Capillare und einer grossen kugelförmigen Erweiterung so schnell in das Magnesiumchlorid hineindiffundierte, dass das *Mg* momentan mit dem Bleichlorid reagieren konnte und gegen Blei ausgetauscht wurde, so dass das Metall in der Schmelze untersank. Um diesen Übelstand zu vermeiden, konnten alle *Mg*-Ketten nur mit einem Eutektikum von $KCl + LiCl$ als Zwischenelektrolyten gemessen werden.

In Tabelle 8 ist das Messresultat der Kette Magnesium | Magnesiumchlorid | Bleichlorid | Blei aufgezeichnet.

---

[1]) Richards und Parker, Z. anorgan. Chem. **13**, 81. 1896. [2]) W. Biltz, Z. anorgan. Chem. **119**, 115. 1921.

Tabelle 8. $Mg \mid MgCl_2 \mid PbCl_2 \mid Pb$.

	760° C	750° C	740° C	730° C	720° C	700° C	680° C	660° C
	Millivolt							
	1123	1113	1106	1092	1081	1049	1030	1012
	1113	1108	—	—	—	—	—	—
	—	1111	1097	1080	1068	1062	1043	—
	—	1112	1102	1088	1076	—	—	—
	1128	1120	1108	1096	1086	—	—	—
Mittelw.:	1121	1113	1103	1089	1078	1055	1036	—

Daraus errechnet sich:

$$E_t = 1078 + 1{\cdot}075 \cdot (t - 720) \text{ Millivolt.}$$

VIII. Magnesium, Magnesiumchlorid, Cadmiumchlorid, Cadmium.

Tabelle 9. $Mg \mid MgCl_2 \mid KCl + NaCl \mid CdCl_2 \mid Cd$.

	750° C	740° C	730° C	720° C	700° C	680° C
	Millivolt					
	—	1021	1014	1006	989	967
	967	953	937	923	—	—
	—	948	943	937	916	888
	997	985	968	954	—	—
	1006	995	986	977	—	—
	1015	1008	997	986	—	—
Mittelwert:	996	985	974	964	—	—

Daraus errechnet sich:

$$E_t = 964 + 1{\cdot}07 \cdot (t - 720) \text{ Millivolt.}$$

IX. Magnesium, Magnesiumchlorid, Thallochlorid, Thallium.

Tabelle 10. $Mg \mid MgCl_2 \mid TlCl \mid Tl$.

	750° C	740° C	730° C	720° C	700° C	680° C	660° C
	Millivolt						
	509	511	516	520	554	561	568
	527	533	538	543	—	—	—
	—	515	520	526	—	—	—
	505	509	513	515	—	—	—
	526	530	537	542	—	—	—
	—	525	530	536	—	—	—
Mittelw.:	517	521	526	530	—	—	—

Daraus errechnet sich:

$$E_t = 530 - 0{\cdot}43 \cdot (t - 720) \text{ Millivolt.}$$

X. Magnesium | Magnesiumchlorid | Zinkchlorid | Zink.

Tabelle 11. Mg | $MgCl_2$ | $ZnCl_2$ | Zn.

	750° C	740° C	730° C	720° C
	Millivollt			
	888	880	872	863
	903	895	886	878
	880	873	867	860
	—	891	884	876
	891	883	877	—
Mittelwert:	891	884	877	869

Daraus errechnet sich:

$$E_t = 759 - 0{\cdot}73 \cdot (t - 720) \text{ Millivolt.}$$

E. Besprechung der Ergebnisse.

Aus drei Metallen und den zugehörigen Metallchloriden lassen sich drei Ketten zusammenstellen. Zink, Cadmium und Blei z. B. sind drei in der Spannungsreihe aufeinanderfolgende Metalle; man kann aus ihnen die Daniellketten Zink | Cadmium, Cadmium | Blei und Zink | Blei aufbauen. Hierbei muss der Wert der EMK der Kette Zink | Blei gleich der Summe der EMK der Ketten Zink | Cadmium und Cadmium | Blei sein. Ist diese Bedingung erfüllt, so ist eine gewisse Sicherheit dafür vorhanden, dass die ausgeführten Messungen richtig sind. Im folgenden ist die Ringschlussrechnung für alle möglichen Kombinationen durchgeführt worden:

	600°	500° C	
Kette Thallium | Zink ergibt den Wert	158	110	Millivolt
„ Zink | Cadmium „ „ „	145	158	„
Summe:	303	268	Millivolt
während Kette Thallium | Cadmium gef. wurde zu	294	283	„

Fehler: 9 Millivolt = 3%, 15 Millivolt = 5%.

Kette Thallium | Zink ergibt eine EMK	158	110	Millivolt
„ Zink | Blei „ „ „	266·5	276	„
Summe:	424·5	386	Millivolt
während Kette Thallium | Blei gefunden wurde zu	404	365	„

Fehler: 20·5 Millivolt = 5%, 21 Millivolt = 5%.

	600°	500° C	
Kette Thallium | Zink ergibt eine EMK	158	110	Millivolt
„ Zink | Zinn „ „ „	296	306	„
Summe:	454	416	Millivolt
während Kette Thallium | Zinn gefunden wurde zu	447	403	„
Fehler: 7 Millivolt = 2%, 13 Millivolt = 3%.			
Kette Thallium | Cadmium ergibt eine EMK . .	294	283	Millivolt
„ Cadmium | Blei „ „ „ . .	130	120	„
Summe:	424	403	Millivolt
während Kette Thallium | Blei gefunden wurde zu	404	365	„
Fehler: 20 Millivolt = 5%, 38 Millivolt = 10%.			
Kette Thallium | Cadmium ergibt eine EMK . .	294	283	Millivolt
„ Cadmium | Zinn „ „ „ . .	150	133	„
Summe:	444	416	Millivolt
während Kette Thallium | Zinn gefunden wurde zu	447	403	„
Fehler: 3 Millivolt = 1%, 13 Millivolt = 3%.			
Kette Thallium | Blei ergibt eine EMK	404	365	Millivolt
„ Blei | Zinn „ „ „	28	31	„
Summe:	432	396	Millivolt
während Kette Thallium | Zinn gefunden wurde zu	447	403	„
Fehler: 15 Millivolt = 3%, 7 Millivolt = 2%.			
Kette Zink | Cadmium ergibt eine EMK	145	158	Millivolt
„ Cadmium | Blei „ „ „	130	120	„
Summe:	294	291	Millivolt
während Kette Zink | Zinn gefunden wurde zu	296	306	„
Fehler: 2 Millivolt = 3%, 15 Millivolt = 5%.			
Kette Zink | Blei ergibt eine EMK	266·5	276	Millivolt
„ Blei | Zinn „ „ „	28	31	„
Summe:	294·5	307	Millivolt
während Kette Zink | Zinn gefunden wurde zu	296	306	„
Fehler: 1·5 Millivolt = 0·5%, 1 Millivolt = 0·3%.			
Kette Cadmium | Blei ergibt eine EMK	130	120	Millivolt
„ Blei | Zinn „ „ „	28	31	„
Summe:	158	151	Millivolt
während Kette Cadmium | Zinn gef. wurde zu	150	133	„
Fehler: 8 Millivolt = 5%, 18 Millivolt = 13%.			

Die Ringschlüsse der Magnesiumketten wurden wegen des geringen gemessenen Temperaturbereichs nur bei einer Temperatur errechnet.

	730° C	
Kette Magnesium | Thallium ergibt eine EMK	526	Millivolt
„ Thallium | Zink „ „ „	220	„
Summe:	746	Millivolt
während Kette Magnesium | Zink gefunden wurde zu	877	„
Fehler: 15%.		
Kette Magnesium | Thallium ergibt eine EMK	526	Millivolt
„ Thallium | Cadmium „ „ „	308	„
Summe:	834	Millivolt
während Kette Magnesium | Cadmium gef. wurde zu	974	„
Fehler: 15%.		
Kette Magnesium | Thallium ergibt eine EMK	526	Millivolt
„ Thallium | Blei „ „ „	455	„
Summe:	981	Millivolt
während Kette Magnesium | Blei gefunden wurde zu	1089	„
Fehler: 10%.		
Kette Magnesium | Zink ergibt eine EMK	877	Millivolt
„ Zink | Cadmium „ „ „	128	„
Summe:	1005	Millivolt
während Kette Magnesium | Cadmium gef. wurde zu	974	„
Fehler: 3%.		
Kette Magnesium | Zink ergibt eine EMK	877	Millivolt
„ Zink | Blei „ „ „	254	„
Summe:	1131	Millivolt
während Kette Magnesium | Blei gefunden wurde zu	1089	„
Fehler: 4%.		
Kette Magnesium | Cadmium ergibt eine EMK	974	Millivolt
„ Cadmium | Blei „ „ „	143	„
Summe:	1117	Millivolt
während Kette Magnesium | Blei gefunden wurde zu	1089	„
Fehler: 3%.		

Wenn Thallium als Metall in der Kette verwandt wurde, stimmen die Ringschlüsse schlecht, eine Erscheinung, deren Gründe bei der Besprechung der Thalliumketten hervorgehoben wurden.

Eine Berechnung, die wegen des vorliegenden genauen Zahlenmaterials zu besserer Übereinstimmung führt, ist die Bestimmung der EMK der Daniellketten aus den Einzelkombinationen. Besonders bei den Ketten, die mit Magnesium aufgebaut wurden, war diese Methode die einzige, die es ermöglichte, die Messung zu kontrollieren. In der Arbeit von Neumann und Richter[1]) wurde die Einzelkombination $Mg \mid MgCl_2 \mid Cl_2$ bestimmt und für 730° der Wert 2·27 Volt angegeben. Die Einzelkombinationen $Pb \mid PbCl_2 \mid Cl_2$; $Cd \mid CdCl_2 \mid Cl_2$; $Zn \mid ZnCl_2 \mid Cl_2$ sind von Lorenz und seinen Schülern gemessen worden. Lorenz fand für die Einzelkombination $Pb \mid PbCl_2 \mid Cl_2$[2]) bei 730° den Wert von 1·15 Volt; für die Einzelkombination $Cd \mid CdCl_2 \mid Cl_2$[3]) bei 730° den Wert von 1·29 Volt; für die Einzelkombination $Zn \mid ZnCl_2 \mid Cl_2$[4]) bei 730° den Wert von 1·42 Volt.

F. Berechnung der Kette $Mg \mid Pb$.

$Mg \mid MgCl_2 \mid Cl_2$ (730°)	= 2·27 Volt
$Pb \mid PbCl_2 \mid Cl_2$ (730°)	= 1·15 „
$Pb \mid PbCl_2 \mid MgCl_2 \mid Mg$	= 1·12 Volt
Experimentell gefunden . . .	1·09 „

G. Berechnung der Kette $Mg \mid Cd$.

$Mg \mid MgCl_2 \mid Cl$ (730°)	= 2·27 Volt
$Cd \mid CdCl_2 \mid Cl$ (730°)	= 1·29 „
$Cd \mid CdCl_2 \mid MgCl_2 \mid Mg$	= 0·98 Volt
Experimentell gefunden . . .	0·97 „

H. Berechnung der Kette $Mg \mid Zn$.

$Mg \mid MgCl_2 \mid Cl$ (730°)	= 2·27 Volt
$Zn \mid ZnCl_2 \mid Cl$ (730°)	= 1·42 „
$Zn \mid ZnCl_2 \mid MgCl_2 \mid Mg$	= 0·85 Volt
Experimentell gefunden . . .	0·88 „

---

[1]) Neumann und Richter, Z. Elektrochem. **31**, 297. 1925. [2]) R. Lorenz, Elektrolyse geschmolzener Salze. Bd. 3. S. 203. [3]) R. Lorenz, Elektrolyse geschmolzener Salze. Bd. 3. S. 226. [4]) R. Lorenz, Elektrolyse geschmolzener Salze. Bd. 3. S. 223.

J. Zusammenfassung.

In vorliegender Arbeit wurden die pyrochemischen Daniellketten gemessen:

Zinn | Zinnchlorür | Thallochlorid | Thallium
Blei | Bleichlorid | Thallochlorid | Thallium
Zink | Zinkchlorid | Zinnchlorür | Zinn
Zink | Zinkchlorid | Bleichlorid | Blei
Zink | Zinkchlorid | Thallochlorid | Thallium.

Zur Messung dieser Ketten wurde reinstes wasserfreies Zinnchlorür dargestellt und der Schmelzpunkt von Zinnchlorür bestimmt. Dann wurden in einem höheren Temperaturgebiet Daniellketten gemessen, bei denen Magnesium als eine Komponente beteiligt war.

Magnesium | Magnesiumchlorid | Bleichlorid | Blei
Magnesium | Magnesiumchlorid | Cadmiumchlorid | Cadmium
Magnesium | Magnesiumchlorid | Thallochlorid | Thallium
Magnesium | Magnesiumchlorid | Zinkchlorid | Zink.

Durch Aufstellen von Ringschlüssen wurden die Messergebnisse kontrolliert und die Magnesiumketten wurden aus den Einzelkombinationen errechnet.

Frankfurt a. M., Institut f. physikal. Chemie der Universität.

Optische Spaltung und Konfiguration.

(Stereochemische Studien, XVII)[1].

Von

Bror Holmberg.

(Eingegangen am 6. 7. 28.)

Der Satz von CHR. WINTHER, dass zwei Säuren, die von derselben Base ausgefällt werden, unter sich analoge Konfiguration besitzen müssen, wurde an Hand der Spaltung von 22 racemischen Säuren mit aktiven Phenäthylaminen geprüft. Dabei wurden innerhalb mehrerer Gruppen von nahe verwandten Säuren bestimmte Regelmässigkeiten gefunden, aber es traten auch so bestimmte Widersprüche auf, dass dem betreffenden Saty nur ein sehr beschränkter Wert als Mittel zu Konfigurationsbestimmungen zuerkannt werden kann.

1. Allgemeines.

Die Entdeckung von P. WALDEN vor 33 Jahren, dass bei Substitutionen an asymmetrischen Kohlenstoffatomen konfigurative Umstellungen passieren können, machte alle auf derartige Umsetzungen gegründeten Konfigurationsbestimmungen unsicher, und auch jetzt sind wir trotz aller experimentellen und spekulativen Bemühungen auf diesem Gebiete nur sehr wenig weiter gekommen. Die Schwierigkeit, hier wenigstens einige Regelmässigkeiten aufzufinden, hat erstens ihre Ursache darin, dass man lange mindestens zwei Reaktionen entweder des Typus

$$(+)\text{-}A \begin{matrix}\nearrow (+)\text{-}X \\ \searrow (-)\text{-}X\end{matrix} \quad \text{oder} \quad (+)\text{-}A \rightarrow Y \rightarrow (-)\text{-}A$$

bedarf, um konstatieren zu können, dass bei der einen eine Umstellung eingetreten war. Es kommt aber noch ein anderer Umstand herzu, welcher jedoch meist übersehen wird, nämlich, dass bei den betreffenden Reaktionen oft eine Racemisierung unvermeidlich erscheint. Von dieser Inaktivierung meint VAN 'T HOFF, dass sie „mit dem ganzen Begriff über den Status nascens übereinstimmt"[2]), und E. FISCHER sagt, dass sie „der Hauptsache nach meist unmittelbar bei dem Substitutionsprozess" eintreten dürfte[3]), während ich auf die Möglichkeit hingewiesen habe, dass sie „als das Resultat von miteinander kon-

---

[1]) Stereochemische Studien XVI: Ber. Dtsch. Chem. Ges. **60**, 2198. 1927.
[2]) Die Lagerung der Atome im Raume. 2. Aufl. Braunschweig 1894. [3]) LIEBIGS Ann. **381**, 130. 1911.

kurrierenden, antipodisch wirkenden Reaktionsmechanismen aufzufassen ist, oder auf von dem Substitutionsvorgang unabhängigen Inaktivierungen eines aktiven, reagierenden Stoffes vor oder eines Reaktionsprodukts nach dem Umsatz beruht"[1]).

Während FISCHER aus der Häufigkeit der WALDENschen Umkehrung schloss, dass diese Umkehrung ein normaler Vorgang ist und im allgemeinen ebenso leicht erfolgen kann wie ihr Gegenteil[2]), so folgt aus meiner These, dass oft mehrere Reaktionen gleichzeitig im Gang sind, welche in Bildung von konstitutionell identischen, bei optisch aktiven Verbindungen aber von konfigurativ entgegengesetzten Molekülen resultieren können. Man sollte sich daher beim Arbeiten auf diesem Gebiete nicht nur mit der Feststellung der Drehungsrichtung eines Reaktionsprodukts begnügen, sondern auch seine sterische Zusammensetzung bestimmen und nachsehen, inwieweit sich diese durch Variierung der Versuchsbedingungen beeinflussen lässt, denn „wenn eine sekundäre Racemisierung ausgeschlossen ist, so repräsentieren nicht die Versuchsbedingungen, welche zur Bildung eines inaktiven Produkts führen, einen End- oder Wendepunkt, sondern wenn bei der Veränderung von einer Variablen, z. B. einer Konzentration, in einer gewissen Richtung das Drehungsvermögen des Reaktionsprodukts kontinuierlich kleiner wird, so ist zu erwarten, dass bei fortgesetzter Änderung dieser Variablen in derselben Richtung die Aktivität des Produkts durch Null gehen und das entgegengesetzte Vorzeichen bekommen wird"[3]), und in solchem Falle ist offenbar nicht ein einziger Versuch ausreichend, um den Verlauf sterisch eindeutig zu charakterisieren.

Aus dem oben angeführten geht nun hervor, wie wenig geeignet nur rein präparative Versuche zur Lösung der Probleme der WALDENschen Umkehrung sein können, aber auch wenn man sein Bestes tut, um einen Reaktionsmechanismus möglichst zu enträtseln, so kommt man jedoch in den allermeisten Fällen früher oder später zu einem Punkt, wo man zu mehr oder weniger plausiblen Annahmen über den intimeren Verlauf der Umsetzung greifen muss, um zu bestimmteren Vorstellungen betreffs der konfigurativen Verhältnisse gelangen zu können. Ganz allgemein kann man allerdings postulieren, dass dieselbe oder analog konstituierte Verbindungen bei analogern Umsetzungen konfigurativ übereinstimmende Produkte geben werden, aber wann

---

[1]) Ber. Dtsch. Chem. Ges. **60**, 2185, Fussnote 5. 1927. [2]) Loc. cit., S. 127.
[3]) B. HOLMBERG, Ark. Kemi, Mineral., Geologi **6**, Nr. 1. 14. 1915. Vgl. J. pr. Chem. [2], 88, 560, Fussnote. 1913.

sind zwei Reaktionen oder zwei Ausgangsstoffe miteinander hierfür hinreichend analog? Unsicherheiten der ähnlichen Art haften auch der Methode des optischen Vergleichs an, welcher sich besonders P. F. FRANKLAND, C. W. CLOUGH, P. A. LEVENE und K. FREUDENBERG zur Ermittlung von konfigurativen Beziehungen bedient haben[1]), und man muss sehr bescheiden sein, um die wenigen Regelmässigkeiten unter den Eigenschaften der diastereomeren Dioxy-, Chloroxy- und Dichlorbernsteinsäuren, welche R. KUHN und TH. WALTER-JAUREGG[2]) gefunden haben, als für die Raumanordnung der Chloroxysäuren (Chloräpfelsäuren) beweisend anzusehen.

Prinzipiell denselben Weg wie KUHN und WALTER-JAUREGG, obgleich nur unter Heranziehung von einer einzigen Eigenschaft, nämlich der Löslichkeit, hat CHR. WINTHER vor langem angewiesen, indem er davon ausging, „dass zwei Säuren, die von derselben Base ausgefällt werden, unter sich analoge Konfiguration besitzen müssen"[3]), und um keine Möglichkeit unversucht zu lassen, habe ich die mit den von J. M. LOVÉN[4]) dargestellten aktiven Phenäthylaminen schon ausgeführten Spaltungen in einigen Richtungen komplettiert und so das folgende, jedoch immer noch recht primitive Material zur Prüfung der Anwendbarkeit des WINTHERschen Satzes zusammengebracht.

2. Spaltungen.

a) Substituierte Propionsäuren.

Aus Versuchen von LOVÉN[5]) und von mir selber[6]) geht hervor, dass das Salz des (+)-Phenäthylamins mit der *d*(—)-Milchsäure schwerer löslich[7]) ist als das Salz derselben Base mit der *l*(+)-Milchsäure, und auch bei der α-Jodpropionsäure zeigt, gemäss E. HANNERZ, das von ihm als „Antigyrsalz" bezeichnete Salz von Base und Säure entgegengesetzter Drehungsrichtungen die kleinere Löslichkeit[8]), obgleich es wegen Übersättigung in bezug auf dieses Salz auch möglich ist, das diastereomere „Homogyrsalz" als erstes Ausscheidungsprodukt zu erhalten. Bei der *N*-Dimethylamidocarbothion-

[1]) Literatur bei K. FREUDENBERG und A. LUX, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **61**, 1083. 1928 und frühere Mitteilungen von FREUDENBERG. [2]) Ber. Dtsch. Chem. Ges. **61**, 483. 1928. [3]) Ber. Dtsch. Chem. Ges. **28**, 3000. 1895. [4]) Ber. Dtsch. Chem. Ges. **29**, 2313. 1896 und J. pr. Chem. [2] **72**, 307. 1905. [5]) Svensk Kemisk Tidskrift **24**, 48. 1912. [6]) Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**, 1558. 1926. [7]) Alle Spaltungen sind mit Wasser als Lösungsmittel und bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführt worden. [8]) Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**, 1367. 1926.

milchsäure (Formel VIII unten) ist auch das Antigyrsalz das schwerer lösliche[1]), während dies bei der Äthylcarbothiolonmilchsäure[1]) (Formel IX), der Dithio-di-α-lactylsäure[2]) (Formel XVII) und der Trithiocarbon-di-α-lactylsäure[3]) (Formel XVIII) von den (bei den zweibasischen Säuren sauren) Homogyrsalzen gilt.

b) Monosubstituierte Bernsteinsäuren.

Bei der Spaltung des inaktiven Phenäthylamins gemäss LOVÉN mittels der l(—)-Äpfelsäure kristallisiert zuerst das schwerer lösliche saure Antigyrsalz aus, und in Übereinstimmung hiermit erhielt ich aus inaktiver Äpfelsäure und (—)-Phenäthylamin zuerst eine überschüssiges d-Bimalat enthaltende Kristallfraktion[4]).

Dabei versetzte ich eine Lösung von 6·7 g d, l-Äpfelsäure in 50 cm³ Wasser mit einem Mol oder 6 g der (—)-Base, wonach allmählich 4 g flächenreiche Täfelchen oder Prismen vom Schmp. 177° bis 178° und der Zusammensetzung:

$C_6H_5CH(CH_3)NH_2, HOCOCH(OH)CH_2COOH = C_{12}H_{17}O_5N$ (255·2): ber. N 5·49%, gef. N 5·49%[5])

auskristallisierten. Von diesem Salz wurden 0·6772 g mit 3 Molen oder 5·38 cm³ 1·48 norm. H_3N, 1 Mol oder 3·32 cm³ 0·8 mol. $UO_2(NO_3)_2$-Lösung und Wasser zu 20 cm³ Volumen versetzt, wonach die Lösung $\alpha_D = +5{\cdot}51°$[6]) zeigte, was für die darin eingehende Säure $[\alpha]_D = +310°$ entspricht, während aus reiner l(—)-Äpfelsäure und (+)-Phenyläthylamin hergestelltes Bimalat in derselben Weise $[\alpha]_D = -409°$ ergab.

Aus der Mutterlauge nach dem obigen Salz wurden nach freiwilliger Eindunstung noch 3·2 g Salz gewonnen, welches nicht untersucht wurde, und aus der neuen Mutterlauge wurden dann mit Chlorcalcium 3·2 g saures Calciummalat mit 9·74% Ca, berechnet mit 6 H_2O 9·67% Ca, ausgeschieden. Von diesem Salz gaben 0·6180 g nach Lösen in heissem Wasser, Zusatz von Ammoniak, Uranylnitrat und Verdünnen wie oben eine Lösung von $\alpha_D = -7{\cdot}25°$, woraus sich für die eingehende Säure $[\alpha]_D = -363°$ berechnen lässt, während aus reiner l(—)-Äpfelsäure bereitetes Calciumbimalat unter analogen Bedingungen $[\alpha]_D = -425°$ ergab[7]).

In einem Versuch, die inaktive Monochlorbernsteinsäure mittels aktiven Phenäthylamins zu spalten, wurde eine das saure Homogyrsalz im Überschuss enthaltende Kristallmasse zuerst abgeschieden.

---

[1]) HOLMBERG, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**, 1367. 1926. [2]) LOVÉN, J. pr. Chem. [2] **78**. 63. 1908. [3]) HOLMBERG, Ark. Kemi, Mineral., Geologi 8, Nr. 8. 1921. [4]) Dieselben Verhältnisse hat A. W. INGERSOLL, Chem. Zentralbl. **1925**, II, 551 gefunden. [5]) Die Elementaranalysen verdanke ich Herrn Privatdozent Dr. S. KALLENBERG. [6]) Alle Drehungsangaben beziehen sich auf Zimmertemperatur (18° bis 20°). [7]) Betreffs des Drehungsvermögens der Alkalisalze der Uranyläpfelsäure siehe P. WALDEN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **30**, 2889. 1897 und B. HOLMBERG, J. pr. Chem. [2] **88**, 564, Fussnote. 1913.

Hierbei wurde eine Lösung von 4·9 g der Säure in 25 cm³ Wasser mit 3·9 g (—)-Phenäthylamin versetzt, wonach sich bei freiwilliger Eindunstung der Lösung allmählich einige Kristallaggregate abschieden, und beim Umrühren der dann dickflüssigen Lösung schied sich auch ein sehr feinkristallinisches Pulver aus, welches nach dem Abnutschen und Lösen in Salzsäure bei der Extraktion der Lösung mit Äther 1·6 g Säure ergab. Diese Säure schmolz bei 160° bis 162° und zeigte das Äquiv.-Gew. 76·6, ber. 76·25, und für 0·6 g in 10 cm³ Essigester $[\alpha]_D = -15{\cdot}7°$, während ich früher für die reine (—)-Monochlorbernsteinsäure unter denselben Verhältnissen $[\alpha]_D = -56{\cdot}2°$ gefunden habe[1]). Aus der Mutterlauge nach dem Salz wurde in derselben Weise eine Säure vom Schmp. 153° bis 156°, Äquiv.-Gew. 76·8 und $[\alpha]_D = +16{\cdot}1°$ zurückgewonnen.

Auch bei der Citrabrompyroweinsäure (Formel XIII) gemäss S. Kallenberg[2]) und bei der Thiäthylbernsteinsäure (Formel XXI)[3]) und der Citrathiäthylpyroweinsäure (Formel XXII) gemäss P. Fitger[4]) sind die sauren Homogyrsalze die schwerer löslichen.

Bei der Äthylcarbothiolonäpfelsäure (Formel X) ist die Spaltung mittels des Phenäthylamins sehr unvollständig, wenn es auch möglich ist, ein in bezug auf das saure Homogyrsalz etwas angereichertes Salzgemisch zu erhalten.

In einem ersten Versuch im Oktober 1923 versetzte ich 2·4 g der *d, l*-Säure in 50 cm³ warmem Wasser mit 1·2 g (+)-Phenäthylamin, wobei eine klare Lösung entstand, welche sich beim Erkalten schwach emulgierte und nach Impfen mit durch Anreiben von ein paar Tropfen auf dem Uhrglas erhaltenen Kriställchen 2·8 g farblose, kleine Prismen ergab. Dieses Salz, welches bei 153° bis 154° schmolz[5]), wurde in 100 cm³ warmem Wasser gelöst, wonach wie vorher 1·7 g kurze Prismen oder dicke Täfelchen vom unveränderten Schmelzpunkt erhalten wurden. Die daraus mit Salzsäure und Äther isolierte Säure schmolz bei 159° bis 161° und zeigte für 0·5 g in 10 cm³ absolutem Alkohol $[\alpha]_D = +5{\cdot}3°$, während die erste Mutterlauge eine Säure vom Schmp. 145° bis 147° und $[\alpha]_D = -15{\cdot}8°$ und die zweite eine Säure vom Schmp. 159° bis 160° und $[\alpha]_D = +3{\cdot}3°$ ergab. Bei der Wiederholung des Versuchs dieses Jahr und in einem anderen Laboratorium mit 4·8 g inaktiver Säure in 300 cm³ Wasser und 2·4 g (+)-Phenäthylamin schied die erkaltete Lösung nach einiger Zeit spontan 3·8 g Salz aus, welches bei 152° bis 153° schmolz und die Zusammensetzung:

$$C_6H_5CH(CH_3)NH_2,\ HOCOCH(O.CS.SC_2H_5)CH_2COOH = C_{15}H_{21}O_5NS_2\ (359{\cdot}3):$$
$$\text{ber. } N\ 3{\cdot}90\%,\ \text{gef. } N\ 4{\cdot}09\%$$

besass. Die daraus isolierte Säure wog 2·1 g, schmolz bei 159° bis 160° und zeigte das Äquiv.-Gew. 119·1, ber. 119·1, und $[\alpha]_D = +2{\cdot}9°$, während die Mutterlauge

[1]) Ber. Dtsch. Chem. Ges. **60**, 2197. 1927. [2]) Diss., Lund 1919. [3]) Ber. Dtsch. Chem. Ges. **54**, 2948. 1921. [4]) Diss., Lund 1924. [5]) Fast alle hier beschriebenen Verbindungen schmelzen unter Gasentwicklung, und die Schmelztemperaturen sind daher mehr oder weniger von der Erhitzungsgeschwindigkeit abhängig.

2·2 g einer Säure vom Schmp. 160° bis 161°, Äquiv.-Gew. 119 und $[\alpha]_D = -2{\cdot}9°$ lieferte, und der reinen $l(+)$-Säure unter denselben Bedingungen $[\alpha]_D = +28{\cdot}2°$ zukommt[1]).

Um zu einer reinen, aktiven Form der mit der vorigen Säure isomeren Äthylcarbothionoläpfelsäure oder Xanthogenbernsteinsäure (Formel XIX) zu kommen, fand ich es vorteilhaft, schon stark aktive Präparate mittels der entgegengesetzt drehenden Formen des Phenäthylamins weiter zu aktivieren[2]), und es erscheint also als wahrscheinlich, dass hier die sauren Antigyrsalze die schwerer löslichen sind, was dann auch durch einen direkten Versuch bestätigt werden konnte.

Dabei wurde eine Lösung von 9·6 g der inaktiven Säure in 300 cm³ gelinde erwärmtem Wasser mit 4·8 g (+)-Phenäthylamin versetzt, aber die entstandene Lösung veränderte sich nicht beim Erkalten, und bei freiwilliger Eindunstung von ein paar Tropfen davon blieb eine klebrige Masse zurück, welche ich in keiner Weise durch Reiben zur Kristallisation bringen konnte. Die Hauptportion der Lösung wurde dann mit aus reiner (—)-Säure und (+)-Phenäthylamin hergestelltem, saurem und in kristallisierter Form erhaltenem Salz geimpft und über Schwefelsäure gestellt, wonach während einiger Tage 3·9 g glänzende, flache Prismen vom Schmp. 117° bis 118° ausgeschieden wurden. Daraus wurden 2·4 g einer Xanthogenbernsteinsäure gewonnen, welche bei 133° bis 135° schmolz und das Äquiv.-Gew. 119 und $[\alpha]_D = -87{\cdot}3°$ für 0·5 g in 10 cm³ Essigester zeigte, während die reine (—)-Säure bei 130° bis 131° schmilzt und $[\alpha]_D = -101{\cdot}6°$ aufweist. Die Mutterlauge nach dem Salz wurde ohne Erfolg mit aus reiner (+)-Säure und (+)-Base bereitetem Salz geimpft und dann mit Salzsäure versetzt, wonach nach Impfen mit inaktiver Säure 3·8 g Säure vom Schmp. 149° bis 150°, Äquiv.-Gew. 118·6 und $[\alpha]_D = +6{\cdot}2°$ auskristallisierten, während die Mutterlauge bei der Extraktion mit Äther noch 2·2 g einer Säure vom Schmp. 132° bis 135°, Äquiv.-Gew. 119·3 und $[\alpha] = +66{\cdot}4°$ ergab.

Schliesslich sei angeführt, dass auch bei der in β-Stellung halbamidierten Xanthogenbernsteinsäure, der Xanthogen-β-succinamidsäure (Formel XX) gemäss Versuchen von mir und K. J. Lenander[3]) das Antigyrsalz mit dem Phenäthylamin das schwerer lösliche ist.

c) Disubstituierte Bernsteinsäuren.

Während F. Kraft[4]) weder mit den sauren oder den neutralen Salzen der $d(+)$-Weinsäure das inaktive Phenäthylamin aktivieren konnte, erhielt Lovén mit dieser Säure ein $1^1/_2 H_2O$ enthaltendes, in

---

[1]) Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**, 1826. 1925. [2]) Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**, 167. 1914. [3]) Holmberg, Ark. Kemi, Mineral., Geologi **6**, Nr. 17. 1917. [4]) Ber. Dtsch. Chem. Ges. **23**, 2783. 1890.

Nadeln kristallisiertes saures Salz, welches ihm eine sehr schwach rechtsdrehende Base lieferte, aber auch ein wasserfreies, als kurze Prismen oder dicke Täfelchen kristallisiertes *d*-Bitartrat der reinen (—)-Base. Die aus der Mutterlauge nach der Spaltung der inaktiven Base mittels der *l*(—)-Äpfelsäure regenerierte, ziemlich stark linksdrehende Base gibt auch gern mit der *d*-Weinsäure zuerst ein metastabiles, wasserhaltiges, saures Salz, und sogar aus der reinen (—)-Base ist eine solche Verbindung erhältlich, von welcher LOVÉN vermutet, dass sie mit dem *d*-Bitartrat der (+)-Base isomorph ist und mit diesem Mischkristalle bildet, welche bei einem gewissen Gehalt an letzterer beständig sind und ein Minimum an Löslichkeit besitzen. Die Verhältnisse scheinen somit kaum einer Spaltung der Traubensäure mit den Phenäthylaminen günstig zu sein, und dies geht auch aus den unten beschriebenen Versuchen hervor, wenn es auch möglich ist, mit Hilfe der neutralen Salze eine in bezug auf Homogyrsalz angereicherte Fraktion zu bekommen.

In einem Versuch mit sauren Salzen wurden 8·4 g Traubensäure in 50 cm³ Wasser mit 6·1 g (—)-Phenäthylamin versetzt, wobei ein Kristallbrei entstand, welcher mit noch 50 cm³ Wasser in der Wärme eine klare Lösung ergab. Nach dem Erkalten schied diese Lösung 6·5 g nadelförmige Prismen von einem Salz aus, welches bei 188° bis 189° schmolz und die Zusammensetzung:

$$C_6H_5CH(CH_3)NH_2,\ HOCOCH(OH).CH(OH)COOH,\ H_2O = C_{12}H_{19}O_7N (289·2)$$

zeigte:

Ber. H_2O 6·23% N 4·84% Äquiv.-Gew. 289·2.
Gef. H_2O 6·34%[1]) N 4·93% Äquiv.-Gew. 288·0[2]).

Aus einer Lösung des Salzes in heissem Wasser wurde mit Chlorkalium ein saures Salz vom Äquiv-Gew. 187·6, ber. 188·1, ausgefällt, welches nach Lösen in der berechneten Menge 0·3 norm. Natronlauge kein beobachtbares Drehungsvermögen zeigte, und dasselbe Verhältnis zeigte das aus der Mutterlauge nach dem Phenäthylaminsalz gewonnene saure Kaliumsalz.

In dem Versuch mit neutralem Salz wurden 8·4 g Traubensäure in 50 cm³ Wasser mit 12·1 g (+)-Phenäthylamin versetzt, und da keine Kristallisation eintreten wollte, wurde die Lösung auf dem Wasserbad stark eingedunstet und dann im Eisschrank aufbewahrt, wobei zum Schluss eine fast vaselinartige Kristallpaste entstand. Nach möglichst guter Abnutschung wurde das erhaltene Salz in 50 cm³ Wasser gelöst und mit 15 cm³ 5 norm. Essigsäure und 4 g Chlorkalium in 25 cm³ Wasser versetzt, wobei 5 g saures Kaliumsalz vom Äquiv.-Gew. 189·1 und $[M]_D = +7·7°$ für 1 g Salz in äquivalenter Menge Natronlauge und Wasser zu 20 cm³ gelöst, während dem reinen, aktiven Seignettesalz bei derselben Konzentration $[M]_D = +62°$ zukommt[3]). Die Mutterlauge nach dem neutralen Phenäthylaminsalz

[1]) Gewichtsverlust über Schwefelsäure, dann bei 130° keine Änderung. [2]) Indicator Lackmus. [3]) H. LANDOLT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 6, 1076. 1873 sowie H. GROSSMAN und L. WIENEKE. Z. physikal. Chem. 54, 398. 1905.

wurde mit 50 cm³ Wasser verdünnt und mit Essigsäure und Chlorkalium versetzt, wobei 3·2 g Salz vom Äquiv.-Gew. 188·7 und $[M]_D = -12{\cdot}2°$ für mit Natron wie oben hergestellte Lösung erhalten wurden.

Wegen der verschiedenen Wassergehalte des in bezug auf die Base fast inaktiven *d*-Bitartrats von LOVÉN und des sauren Salzes der Traubensäure mit der (—)-Base oben stellte ich auch das (+)-Phenäthylamin-*d*-(+)-bitartrat dar und erhielt dabei aus 7·5 g *d*-Weinsäure in 50 cm³ Wasser und 6·1 g (+)-Base 7·5 g haarfeine Nadeln vom Schmp. 186° bis 187°. Über Schwefelsäure verlor das lufttrockene Salz nur 3·4% an Gewicht und bei 130° verflüssigte es sich dann allmählich unter Zersetzung, aber die Elementaranalysen geben auch hier den Gehalt von nur 1 Mol H_2O an:

Ber. C 49·80%, H 6·62%, N 4·84%, Äquiv.-Gew. 289·2.
Gef. C 49·88%, H 6·90%, N 4·92%, Äquiv.-Gew. 290·5.

Während es also sehr schwierig ist, die Traubensäure mittels des Phenäthylamins zu spalten, gelang dies K. PARCK[1]) gut mit Hilfe der von ihm[2]) dargestellten aktiven *N*-Benzylphenäthylaminen. Dabei erhält man mit der durch Benzylierung des (+)-Phenäthylamins entstehende (+)-Base das mit $3H_2O$ kristallisierende Bitartrat der *l*(—)-Weinsäure, also das Antigyrsalz.

Bei der Dichlorbernsteinsäure erhielt ich[3]) mit Phenäthylamin die sauren Homogyrsalze zuerst abgeschieden, während fortgesetzte Versuche jetzt gezeigt haben, dass von den neutralen Salzen die Antigyrsalze die schwerer löslichen sind:

Zu einer Lösung von 3·2 g rac.-Dichlorbernsteinsäure in 10 cm³ Wasser wurden 4·2 g (+)-Phenäthylamin gesetzt, wonach 3·2 g glasklare flache Prismen vom Schmp. 133° bis 134° und der Zusammensetzung:

$$[C_6H_5CH(CH_3)NH_2]_2,\ (HOCOCHCl)_2 = C_{20}H_{26}O_4N_2Cl_2\ (429{\cdot}1),$$
$$\text{ber. } N\ 6{\cdot}53\%,\ \text{gef. } N\ 6{\cdot}56\%,$$

auskristallisierten. Die daraus isolierte Säure schmolz bei 164° bis 165° und zeigte das Äquiv.-Gew. 93·5, ber. 93·5, und $[\alpha]_D = -14{\cdot}9°$ für 0·6 g in 10 cm³ Essigester, während der reinen Form $[\alpha]_D = -79{\cdot}5°$ unter denselben Bedingungen zukommt. Die Mutterlauge nach dem Salz wurde ohne Erfolg mit dem Eindunstungsrückstand eines Tropfens von ihr geimpft und gab dann nach Zusatz von 10 cm³ 1 norm. Chlorwasserstoffsäure 2 g saures Salz vom Schmp. 129° bis 130°, und die daraus isolierte Säure schmolz bei 165° bis 166° und zeigte das Äquiv.-Gew. 92·7 und $[\alpha]_D = +21{\cdot}9°$.

Die Dibrombernsteinsäure scheidet, wie die Dichlorbernsteinsäure, zuerst ein saures Homogyr-, aber ein neutrales Antigyrsalz aus, aber gleichzeitig erinnert sie an die Traubensäure, indem die Spaltung

---

[1]) Svensk Kemisk Tidskrift **37**, 249. 1925. [2]) J. pr. Chem. [2] **86**, 248. 1912. Diss., Lund 1921. [3]) Svensk Kemisk Tidskrift **24**, 105. 1912. Ark. Kemi. Mineral., Geologi **8**, Nr. 2. 1920.

mit Hilfe der sauren Salze sehr geringfügig ist und das dabei ausgeschiedene Salz kristallwasserhaltig ist, während, wie ich später näher mitteilen werde, die sauren Phenäthylaminsalze der reinen aktiven Formen wasserfrei sind.

In dem Versuch mit dem sauren Salz wurde eine Lösung von 5·5 g der rac.-Dibrombernsteinsäure in 100 cm³ Wasser mit 2·4 g (—)-Phenäthylamin versetzt, wonach nach Anreiben 5 g eines weissen Kristallpulvers abgeschieden wurden. Dieses Salz schmolz bei 103° bis 105° und zeigte die Zusammensetzung:

$$C_6H_5CH(CH_3)NH_2,\ (HOCOCHBr)_2,\ H_2O = C_{12}H_{17}O_5NBr_2\ (415{\cdot}0):$$

Ber. H_2O 4·34%, Äquiv.-Gew. 415·0.
Gef. H_2O 4,33%[1]), Äquiv.-Gew. 414·5[2]).

Nach Lösen des Salzes in Salzsäure wurden der Lösung mit Äther 3·3 g einer Säure entzogen, welche bei 168° bis 169° schmolz und das Äquiv.-Gew. 138·3, ber. 138 und, $[\alpha]_D = -4{\cdot}5°$ für 1 g in 10 cm³ Essigester zeigte. Die Mutterlauge nach dem Salz gab in ähnlicher Weise 1·9 g Säure vom Schmp. etwa 150°, Äquiv.-Gew. 128·4 und $[\alpha]_D = +7°$, während die reine (—)-Dibrombernsteinsäure gemäss AL. MAC KENZIE[3]) unter denselben Umständen $[\alpha]_D = -148°$ zeigt.

Das neutrale Salz wurde aus 5·5 g der rac.-Säure in 25 cm³ Wasser und 4·8 g unter Eiskühlung zugesetzter (—)-Base bereitet und schied sich zum folgenden Tag im Eisschrank als 3·1 g grobkristallinisches Pulver wasserfrei aus, ber. N 5·41%, gef. N 5·31%. Es schmolz bei 116° bis 117° und lieferte eine Säure vom Schmp. 160° bis 163°, Äquiv.-Gew. 138 und $[\alpha]_D = +33{\cdot}4°$, während die aus der Mutterlauge isolierte Säure bei 153° bis 156° schmolz und das Äquiv.-Gew. 133·8 und $[\alpha]_D = -12{\cdot}5°$ ergab.

Bei der Spaltung der rac.-α, α'-Dibromadipinsäure mittels des aktiven Phenäthylamins fanden ich und E. MÜLLER[4]), dass die sauren Homogyrsalze die schwerer löslichen sind.

d) Aromatische α-Oxysäuren.

Bei Spaltungsversuchen mit den Mandel-, Atrolactin- und Äthylmandelsäuren (Formel IV bis VI) erhielt L. SMITH[5]) in allen drei Fällen mit aktiven Phenäthylaminen an Antigyrsalzen angereicherte Ausscheidungen, und dasselbe ist der Fall mit der in dem Kern symmetrisch trimethylierten Mandelsäure oder der Mesitylglykolsäure (Formel VII), wie der folgende Versuch zeigt:

Beim Erwärmen von 15·8 g Mesitylglykolsäure und 9·85 g (+)-Phenäthylamin mit 200 cm³ Wasser entstand Lösung und ein wenig einer ungelösten, klebrigen Masse,

---

[1]) Gewichtsverlust im Vakuum über Phosphorsäureanhydrid. [2]) Indicator Methylrot. [3]) J. Chem. Soc. London 101, 1196. 1912. [4]) Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58, 1601. 1925. [5]) J. pr. Chem. [2] 84, 731. 1911.

welche sich beim Erkalten etwas vermehrte. Die davon abdekantierte Lösung gab bei der freiwilligen Eindunstung zuerst Öltröpfchen, welche nicht mit Kunst zur Kristallisation gebracht werden konnten, aber von denen einige von selbst in glasklare, kurze Prismen übergingen, und als das Gemisch dann umgerührt wurde, schieden sich 15 g eines grobkristallinischen Pulvers vom Schmp. 157° bis 159° aus. Dieses Salz wurde aus 30 cm^3 heissem Alkohol umkristallisiert und gab dabei 10 g kurze Prismen oder dicke Tafeln von unverändertem Schmelzpunkt, und die daraus isolierte Säure schmolz bei 148° bis 150° und zeigte $[\alpha]_D = -4{\cdot}3°$ für 0·6 g in 10 cm^3 abs. Alkohol, während die alkoholische Mutterlauge eine Säure vom Schmp. 147° bis 149° und $[\alpha]_D = -4{\cdot}7°$ ergab. Aus der wässerigen Mutterlauge nach dem ersten Salzpräparat wurde mit Salzsäure ein etwas klebriges Produkt ausgefällt, welches bei der Umkristallisation aus Benzol eine Säure vom Schmp. 149° bis 150° und $[\alpha]_D = +7{\cdot}6°$ lieferte. Da die reinen, aktiven Formen der Mesitylglykolsäure nicht bekannt sind, lässt sich die Effektivität der Spaltung nicht berechnen, aber nach den Eigenschaften der erhaltenen Präparate zu urteilen, scheint sie nur unbedeutlich gewesen zu sein.

3. Zusammenfassung und Schlusswort.

In der folgenden Tabelle sind die Formen der betreffenden Säuren zusammengestellt, welche als Salze mit dem (+)-Phenäthylamin zuerst ausgeschieden werden, und, wie ersichtlich, lassen sich innerhalb mehrerer Gruppen von nahe verwandten Säuren bestimmte Regelmässigkeiten erkennen. Besonders möchte ich bemerken, dass die Paare *d*(—)-Milchsäure, (—)-*α*-Jodpropionsäure, *l*(—)-Äpfelsäure, (+)-Monochlorbernsteinsäure und *d*(+)-Weinsäure, (—)-Dichlorbernsteinsäure bzw. (—)-Dibrombernsteinsäure als Argumente für die von mir auf Grund chemischer Umsetzungen befürwortete Einreihung der (—)-Halogenpropion- und -bernsteinsäuren in die *d*-Reihe der Oxysäuren[1]) dienen kann. Da ich aber zu viele Enttäuschungen auf dem Gebiete der dynamischen Stereochemie miterlebt habe, und um nicht mehr zu der drohenden Verwirrung betreffs der Konfigurationsbezeichnungen beizutragen, werde ich jedoch angesichts der so bestimmten, entgegengesetzten Meinungen von Freudenberg[2]) und Kuhn[3]) die *d*(—)-Bezeichnung jener Säuren künftighin vermeiden.

Es muss übrigens anerkannt werden, dass auch dieses Argument sehr schwach ist, denn die Tabelle enthält auch mehrere Widersprüche, und diese scheinen mir in der Tat so ernsthaft, dass es kaum loh-

---

[1]) Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**, 1822. 1925. **59**, 1558. 1926. [2]) K. Freudenberg und L. Markert, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **60**, 2447. 1927. K. Freudenberg und A. Lux, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **61**, 1083. 1928. [3]) R. Kuhn u. Th. Wagner-Jauregg, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **61**, 504. 1928.

nend sein dürfte, zu versuchen, durch exaktere Phasenuntersuchungen auf diesem Wege zu zuverlässigen Konfigurationsbestimmungen zu kommen.

Nummer	Konstitution	Name	Form Säure : Base 1 : 1	1 : 2
I	$HOCOCH(OH)CH_3$	Milchsäure	d(−)	
II	$HOCOCH(OH)CH_2COOH$	Äpfelsäure	l(−)	
III	$HOCOCH(OH)CH(OH)COOH$	Traubensäure		d(+)
IV	$HOCOCH(OH)C_6H_5$	Mandelsäure	(−)	
V	$HOCOC(OH)(CH_3)C_6H_5$	Atrolactinsäure	(−)	
VI	$HOCOC(OH)(C_2H_5)C_6H_5$	Äthylmandelsäure	(−)	
VII	$HOCOCH(OH)C_6H_2(CH_3)_3$ (2, 4, 6)	Mesitylglykolsäure	(−)	
VIII	$HOCOCH(CH_3)O.CS.N(CH_3)_2$	N-Dimethylamidocarbothionmilchsäure	d(−)	
IX	$HOCOC(HCH_3)O.CS.SC_2H_5$	Äthylcarbothiolonmilchsäure	l(+)	
X	$HOCOCH(CH_2COOH)O.CS.SC_2H_5$	Äthylcarbothiolonäpfelsäure	l(+)	
XI	$HOCOCHJCH_3$	α-Jodpropionsäure	(−)	
XII	$HOCOCHClCH_2COOH$	Monochlorbernsteinsäure	(+)	
XIII	$HOCOCBr(CH_3)CH_2COOH$	Citrabrompyroweinsäure	(+)	
XIV	$HOCOCHClCHClCOOH$	Dichlorbernsteinsäure	(+)	(−)
XV	$HOCOCHBrCHBrCOOH$	Dibrombernsteinsäure	(+)	(−)
XVI	$HOCOCHBrCH_2CH_2CHBrCOOH$	α, α'-Dibromadipinsäure	(+)	
XVII	$HOCOCH(CH_3)S.SCH(CH_3)COOH$	Dithio-di-α-lactylsäure	(+)	
XVIII	$HOCOCH(CH_3)S.CS.SCH(CH_3)COOH$	Trithiocarbon-di-α-lactylsäure	(+)	
XIX	$HOCOCH(CH_2COOH)S.CS.OC_2H_5$	Xanthogenbernsteinsäure, Äthylcarbothionoläpfelsäure	(−)	
XX	$HOCOCH(CH_2CONH_2)S.CS.OC_2H_5$	Xanthogen-β-succinamidsäure	(−)	
XXI	$HOCOCH(SC_2H_5)CH_2COOH$	Thiäthylbernsteinsäure	(+)	
XXII	$HOCOC(SC_2H_5)(CH_3)CH_2COOH$	Citrathiäthylpyroweinsäure	(+)	

Stockholm, Organ.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule.
Juli 1928.

Über die katalytische Beschleunigung der Oxydoreduktion Ameisensäure—Methylenblau.

Von

Hans v. Euler und Arne Ölander.

(Aus dem allgem. chemischen Laboratorium der Universität Stockholm.)

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 20. 5. 28.)

Inhalt.

A. Frühere Arbeiten.

1. Kinetik.

G. Bredig[1]), dem das vorliegende Heft gewidmet ist, hat vor beinahe 20 Jahren die Einwirkung der von ihm durch elektrische Zerstäubung dargestellten Platinsole auf die Systeme Formaldehyd—Methylenblau und Ameisensäure—Methylenblau untersucht, und hat diese katalytische Oxydoreduktionen mit der Wirkung des Schardinger-Enzyms verglichen. Die katalytische Wirkung von Metallen und die enzymatischen Oxydoreduktionsprozesse bieten Probleme, welche seitdem weder an Bedeutung noch an Aktualität verloren haben, und es mögen deshalb hier experimentelle Ergebnisse und Erwägungen Platz finden, welche sich an Bredigsche Messungen anschliessen.

Die Arbeit von Bredig und Sommer hat bezüglich der Kinetik der platinkatalysierten Oxydoreduktion Ameisensäure—Methylenblau folgende Resultate ergeben:

a) Die Reaktionsgeschwindigkeit steigt nur dann mit der Konzentration der Substrate Ameisensäure und Methylenblau, wenn die relative Konzentration des Platinkatalysators nicht zu klein ist. Die katalytische Wirkung des Platins unterhalb eines Schwellenwertes seiner Konzentration ist sehr klein, steigt aber dann rapid bei Überschreitung desselben. Die vorherige Inkubationsdauer des Platins mit dem Methylenblau hat einen Einfluss auf die dadurch bewirkte Läh-

[1]) Bredig und Sommer, Z. physikal. Chem. **70**, 34. 1909.

mung der Katalyse, nicht aber die Inkubationsdauer mit Ameisensäure.

b) Zugabe von Alkaliformiat beschleunigt, Zugabe von $H^{\cdot}$-Ion verlangsamt die Reaktion.

c) Pro 10° Temperaturerhöhung verdoppelt sich zwischen 15° und 35° die Reaktionsgeschwindigkeit. Vorheriges Kochen des Platinsols setzt dessen Wirkung erheblich herab.

d) Kleine Konzentrationen von $AgCl$, J_2, KCN, $HgCl_2$, H_2S vermindern bzw. hemmen die katalytische Platinwirkung.

e) Auch Palladium, Iridium und Gold katalysieren, und ihre Wirksamkeit wird durch die gleichen Stoffe wie Platin herabgesetzt.

Nach diesen Ergebnissen der Bredigschen Arbeit mag über den Zerfall der Ameisensäure noch folgendes kurz erwähnt werden:

Ameisensäure hat bekanntlich an sich eine Tendenz zum Zerfall in CO_2 und H_2, und diese Reaktion wird durch feinverteiltes Rhodium, Ruthenium und Iridium katalysiert. Dass aber dies nicht der einzige Zerfallsweg der Ameisensäure ist, zeigen u. a. die Arbeiten von Sabatier und Mailhe[1]), die sich allerdings auf die Dampfphase und höhere Temperatur beziehen.

Auch in wässeriger Lösung gehen in Gegenwart geeigneter Katalysatoren diese Spaltungen vor sich. In Gegenwart eines Oxydationsmittels kommt es indessen nicht zur Entwicklung molekularen Wasserstoffs, sondern der Wasserstoff wird an den Sauerstoff des Oxydationsmittels unter Wasserabspaltung gebunden, wobei das Oxydationsmittel die Reduktion erfährt.

Es würde zu weit führen, hier auf die bekannte Theorie Wielands[2]) und auf die sie stützenden Tatsachen näher einzugehen. Die Fruchtbarkeit dieser Theorie ist hinsichtlich der Reduktion des Methylenblaues für die Systeme Wasserstoffdonatoren—Dehydrogenasen durch Thunberg[3]) und seine Mitarbeiter, besonders von G. Ahlgren[4]) eingehend gezeigt worden.

2. Oxydoreduktionspotentiale.

Zur Zeit der Abfassung der Arbeit von Bredig und Sommer lag die Theorie der Oxydoreduktionspotentiale erst in ihren Grundzügen

[1]) Sabatier und Mailhe, C. r. **152**, 1212. 1911. [2]) Siehe die Übersicht in Chem. Ber. **55**, 3639. 1922. [3]) Thunberg, Skand. Archiv f. Physiol. **40**, 1. 1920 und folgende Abhandlungen. [4]) Ahlgren, Skand. Archiv f. Physiol. 1925. Suppl.

vor (NERNST[1]), HABER[2])); sie hat seitdem eine eingehende Durcharbeitung von W. M. CLARK[3]) erfahren, welcher die Oxydoreduktionsprozesse auf die Übertragung von n Elektronen zurückführt nach der allgemeinen Gleichung:

$$\mathrm{Ox} + n \cdot e = \mathrm{Red}.$$

Seitdem sind die CLARKschen Messungen und Berechnungen die Unterlage geworden für die Durchforschung der Oxydoreduktionspotentiale anderer Systeme.

Zum Studium zahlreicher biologisch interessanter Oxydoreduktionen ist das Methylenblau als Wasserstoffakzeptor verwendet worden. Mit Recht schreibt CLARK in der 8. Mitteilung seiner Oxydoreduktionsstudien: „As litmus was formerly the favorite detector of acidity, so methylene blue is to-day the favorite indicator of reduction."

Zur Charakterisierung der Rolle des Methylenblaues (*Mb*) bei Oxydoreduktionen hat CLARK das Oxydoreduktionspotential von Gemischen dieses Farbstoffes mit Leukomethylenblau bei verschiedenen Aziditäten ermittelt. Auf Grund dieses Wertes hat dann THUNBERG[4]) ein anderes, besonders interessantes Oxydoreduktionsgleichgewicht, nämlich Bernsteinsäure—Fumarsäure bestimmt, in welchem System der Übergang der Reduktionsform in die Oxydationsform durch einen enzymatischen Katalysator, den THUNBERG als Succinodehydrogenase bezeichnet, bewirkt wurde (ohne Katalysator wird nämlich Methylenblau von Bernsteinsäure nicht entfärbt)[5]).

Auch für die Reaktion:

$$HCOOH = CO_2 + 2\,H^+ + 2\,e^-$$

erschien die Kenntnis des Oxydoreduktionspotentials wünschenswert.

Diesbezügliche Messungen wurden zuerst in dieser Weise in Angriff genommen, dass eine Pt-Elektrode, die in eine 0·01 norm. Ameisensäurelösung eintauchte, mit CO_2 umspült wurde. Indessen konnten in dieser Weise keine bestimmten Potentiale erhalten werden, auch nicht wenn die Lösung mit Pt-Sol (kolloidem Platin nach BREDIG) oder mit etwas Methylenblau (das bald reduziert wurde) versetzt wurde.

---

[1]) NERNST, Z. physikal. Chem. **4**, 129. 1889. WILSMORE, Z. physikal. Chem. **36**, 92. 1901. [2]) HABER, Z. Elektrochem. **7**, 1043. 1901. [3]) W. M. CLARK, Studies on Oxydation-Reduction. United States Public Health Service I—XII. 1923 bis 1927. [4]) THUNBERG, Skand. Archiv f. Physiol. **46**, 339. 1925. Über dieses Oxydoreduktionsgleichgewicht und die Rolle der Äpfelsäure bei derselben siehe auch HAHN und HAARMANN, Z. Biol. **87**, 107. 1928. [5]) Auf die Beschleunigung im ultravioletten Licht werden wir bald zurückkommen.

Saint-Claire Deville und Debray[1]) berichten, dass metallisches Rhodium den Zerfall von Ameisensäure in Wasserstoff und Kohlendioxyd katalysiert. Es wurde deshalb versucht, zu der Potentialmessung eine Rhodiumelektrode zu verwenden[2]). Indessen war auch das so erhaltene Potential nicht konstant, und die Ablesungen schwankten um höhere Werte als derjenige, welchen nachstehende Berechnung ergab.

B. Indirekte Berechnung des Potentials der Reaktion $HCOOH = CO_2 + 2H^+ + 2e^-$.

Da die direkte Bestimmung auf Schwierigkeiten stiess[3]), wurde das Oxydationspotential in folgender Weise indirekt rechnerisch ermittelt. Das Gleichgewicht

$$HCOOH = H_2O + CO$$

ist von Branch bei höherer Temperatur bestimmt worden, und seine Ergebnisse können bis auf 25° herunter extrapoliert werden. Wir zitieren nach Lewis und Randall[4]) die Änderungen der freien Energie bei folgenden Reaktionen:

$$\begin{aligned}
HCOOH\,(\text{aq}) &= H_2O\,(\text{fl.}) + CO, & \Delta F^0 &= -\ 1150 \text{ cal},\\
CO + H_2O\,(\text{Gas}) &= H_2 + CO_2, & \Delta F^0 &= -\ 7240 \text{ „}\\
H_2O\,(\text{flüssig}) &= H_2O\,(\text{Gas}), & \Delta F^0 &= \quad 2053 \text{ „}\\
H_2 &= 2H^+ + 2e^-, & \Delta F^0 &= \qquad 0 \text{ „}\\
\hline
\text{Addition: } HCOOH\,(\text{aq}) &= CO_2 + 2H^+ + 2e^- & \Delta F^0 &= -\ 6340 \text{ cal.}
\end{aligned}$$

Somit berechnet sich das Reduktionspotential dieses Vorganges zu:

$$E = -\,0{\cdot}137 + \frac{RT}{2F} \log \frac{h^{+2} \cdot CO_2}{HCOOH} \text{ Volt } (25^\circ \text{ C}),$$

wobei CO_2 die Flüchtigkeit des Kohlendioxyds in Atmosphären bedeutet.

---

[1]) Deville und Debray, C. r. 78, 1782. 1874. [2]) Zu diesem Zweck wurde Kaliumrhodibromid hergestellt, aus dessen Lösung das Rhodium auf einem Platindraht niedergeschlagen wurde. In dieser Weise wurden bisweilen so aktive Niederschläge erhalten, dass sie nach Waschen und Lufttrocknen aus warmer Ameisensäure deutliche Gasentwicklung hervorriefen. [3]) Die Einstellung des Oxydoreduktionsgleichgewichts konnte auch in diesem Fall nicht enzymatisch erreicht werden. Jedenfalls erwies sich ein im übrigen kräftiges Redoxasepräparat aus Leber, das wir Herrn Assistenten Brunius verdanken, hierzu als nicht geeignet. Weitere Versuche sollen mit pflanzlichen Redoxasen (Thunberg) angestellt werden.

[4]) Lewis und Randall, Thermodynamics. New York 1922.

Es ergibt sich also, dass das Potential der obigen Reaktion:

$$HCOOH = CO_2 + 2\,H^+ + 2\,e^-$$

weit unter dem Potential des Systems:

Methylenblau—Methylenweiss liegt.

Für eine Berechnung der Reaktion $2\,HCOOH = (COOH)_2 + 2\,H^+ + 2\,e^-$ liegen nicht die nötigen Daten vor.

Was nun die Kinetik der katalysierten Reaktion Ameisensäure—Methylenblau betrifft, so hat Bredig Analogien hervorgehoben, welche im allgemeinen zwischen Oxydoreduktionskatalysen durch Platin einerseits und durch Enzyme andererseits bestehen, und dabei — wie schon früher gelegentlich einer Untersuchung der Wasserstoffsuperoxydspaltung — besonders auf Inaktivierungen („Vergiftungen“) durch kleine Mengen anorganischer Stoffe sowie auf die Temperaturempfindlichkeit hingewiesen.

Beim gegenwärtigen Stand der Enzymchemie und der Katalyseforschung überhaupt steht das Problem im Vordergrund, in welchem Grade sich die Affinität des Katalysators zum Substrat geltend macht. Im Gebiet der hydrolytischen Katalysen haben wir früher erörtert, wie eine gewisse Reaktionsgeschwindigkeit bedingt ist durch die Konzentration der reaktionsvermittelnden Moleküle und durch ihre spezifische Reaktionsfähigkeit rq. Am Beispiel der enzymatischen und nicht-enzymatischen Inversion wurde dargetan, dass eine übereinstimmende Konzentration der reaktions vermittelnden Moleküle in den beiden Fällen auf verschiedenem Wege erreicht wird: Bei der enzymatischen Inversion wird der in sehr kleinen Konzentrationen (Grössenordnung 10^{-6} bis 10^{-8}) anwesende Katalysator mit grosser Affinität (bestimmbar nach Michaelis) an das Substrat gebunden, während bei der nicht-enzymatischen Hydrolyse des Rohrzuckers (etwa durch HCl) der in viel grösserer Konzentration anwesende Katalysator mit sehr viel geringerer Affinität (entsprechend der viel grösseren Hydrolyse) an den Zucker, und zwar als Salz, gebunden ist.

Im Gebiet der Oxydoreduktionskatalysen liegen bis jetzt noch keine Versuche vor, über die Affinität des Katalysators zum Substrat Aufschluss zu gewinnen. In diesem Punkt setzen unsere Untersuchungen ein.

C. Neue kinetische Versuche.

1. Versuchsbedingungen.

Als Mass der Reaktionsgeschwindigkeit diente die zur vollständigen Entfärbung des Methylenblaues erforderliche Zeit. Diese Me-

thodik schliesst sich an das von THUNBERG angegebene und von ihm und seiner Schule durchweg befolgte Verfahren an, wie es auch in diesem Laboratorium meist angewandt wurde.

Gelegentlich der Besprechung enzymatischer *Mb*-Reduktionsmessungen hat der eine von uns schon darauf aufmerksam gemacht, dass in mancher Hinsicht die Messung der Zeitdauer einer teilweisen Entfärbung (etwa der $^1/_4$ oder $^1/_2$) Entfärbung vorzuziehen wäre. Andererseits ist man überrascht, zu finden, mit welcher Schärfe sich der Zeitpunkt der völligen Entfärbung feststellen lässt; bei den hier gewählten Konzentrationsbedingungen des Katalysators sind die Bestimmungsfehler der Reaktionsgeschwindigkeit wohl in der Regel kleiner, als wenn etwa die halbe Entfärbungszeit abgelesen worden wäre. Man setzt in der Regel die zum vollständigen Reaktionsablauf erforderliche Zeit als das Zehnfache der halben Reaktionszeit, welch letztere mit der Reaktionskonstante k durch die Beziehung $k \cdot t = \ln 2$ verbunden ist.

Das verwendete Platinasol wurde nach BREDIG[1]) durch Zerstäubung von Platindrähten durch Lichtbogen unter Wasser hergestellt. Eine eingehendere Untersuchung über die Herstellung hochaktiver Platinsole nach verschiedenen Verfahren, besonders nach den von THE SVEDBERG[2]) angegebenen, ist in diesem Institut im Gange. Sämtliche reaktionskinetischen Versuche wurden bei 20° in einem elektrisch geheizten Glasthermostaten ausgeführt, in welchem die Entfärbung der Reaktionslösung im durchfallenden Lichte beobachtet werden konnte. Die Reaktionslösungen befanden sich in Röhren von der von THUNBERG angegebenen Form; sie wurden evakuiert, nachdem die Luft mit Stickstoff ausgespült worden war.

Das Methylenblau kommt bekanntlich im Handel sehr selten im reinen Zustand vor. Für ein sehr reines Präparat von Methylenblauchlorid sind wir Herrn Direktor Prof. Dr. KURT H. MEYER, I. G. Farbenindustrie A.-G. zu Dank verpflichtet.

2. Ergebnisse.

Die Konzentration der verwendeten Lösungen betrug: Methylenblauchlorid $^1/_{2000}$. — Ameisensäure und Natriumformiat 1·00 norm.

Es erschien zunächst notwendig, den Einfluss der Acidität auf die Reaktion genauer festzustellen, um im folgenden unter diesbezüglich reproduzierbaren Verhältnissen arbeiten zu können.

Es wurden also Versuche mit verschiedenen Formiatpuffern ausgeführt.

---

[1]) BREDIG und MÜLLER v. BERNECK, Z. physikal. Chem. 31, 258. 1899.

[2]) THE SVEDBERG, Chem. Ber. 42, 4375. 1909. — Methode zur Herstellung kolloider Lösungen anorganischer Stoffe. Steinkopff, Leipzig.

1 cm^3 Pufferlösung + 1 cm^3 aq + 1 cm^3 Sol + 1 cm^3 *Mb*-Lösung.

Puffer		Entfärbungszeit
Prozent Säure	Prozent Formiat	
100	0	1 Min. 22 Sek.
75	25	1 „ 20 „
50	50	2 „ 15 „
25	75	3 „ 17 „
10	90	20 „
0	100	55 „

Zu solchen Formiatpuffern wurde Schwefelsäure gesetzt, um grössere Aciditäten zu untersuchen. Sulfationkonzentration konstant.

1 cm^3 1 norm. H_2SO_4 + 1 cm^3 Pufferlösung + 1 cm^3 *Mb* + 1 cm^3 Sol.

Puffer		Entfärbungszeit
Prozent Säure	p_H	
100	0·83	8 Min. 18 Sek.
80	0·95	(5 „ 37) „
60	1·09	8 „ 15 „
40	1·26	7 „ 3 „
20	1·60	4 „ 0 „
0	2·12	3 „ 13 „

Bei den p_H-Bestimmungen wurde *Mb* und *Pt* mit Wasser ersetzt. Die Aciditätskurve der Reaktionsgeschwindigkeit geht am besten aus der folgenden graphischen Darstellung (Fig. 1) hervor.

Der eingeklammerte Wert für 80% Säure wurde erhalten als beim Evakuieren des Rohrs eine Spur *Mb* in die übrige Reaktionsmischung einige Minuten vor Beginn des Versuches hineingelangte. Es wurde also durch diese kleine Menge *Mb* bzw. *Mb*-Weiss die Reaktion (vielleicht durch Vermittlung des Platinasols *Pt*) katalytisch beschleunigt.

Versuchsreihe 2a.

2 cm^3 Pufferlösung + 1 cm^3 *Mb*-Lösung + 1 cm^3 Sol.

Puffer		Entfärbungszeit
Prozent Säure	p_H	
100	1·86	1 Min. 3 Sek.
80	2·91	1 „ 25 „
60	3·31	2 „ 2 „
40	3·64	5 „ 0 „
20	4·05	65 „
10	4·36	150 „

Versuchsreihe 2b.

1 cm³ Pufferlösung + 1 cm³ aq + 1 cm³ *Mb*-Lösung + 1 cm³ Sol.

Puffer		Entfärbungs-zeit
Prozent Säure	p_H	
100	2·09	2 Min. 40 Sek.
80	2·98	3 „ 0 „
60	3·36	(2 „ 10) „
40	3·69	3 „ 50 „
20	4·09	9 „ 50 „
10	4·41	19 „ 15 „

Auch hier wurde in einem Falle das *Pt* durch sehr kleine Mengen *Mb* aktiviert.

Die Reproduzierbarkeit der Versuche jeder Serie leidet etwas unter den Veränderungen, welche das Altern des Platinsols bedingen. Immerhin sieht man aus Fig. 1, dass unter den vorliegenden Bedingungen ein Maximum der Reaktionsgeschwindigkeit im Gebiete $p_H = 2-3$ statthat. An dieser Aciditätsfunktion dürfte das Methylenblau, welches (ziemlich unabhängig von der Acidität) im Ionenzustand anwesend ist, wenig beteiligt sein. Wie sich die aktiven Katalysatormoleküle mit der Acidität irreversibel ändern, lässt sich vorläufig nicht beurteilen. Vielleicht beruht die Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit zwischen $p_H = 2$ und 3 auf einer solchen Veränderung des Katalysators bei diesen hohen Säuregraden.

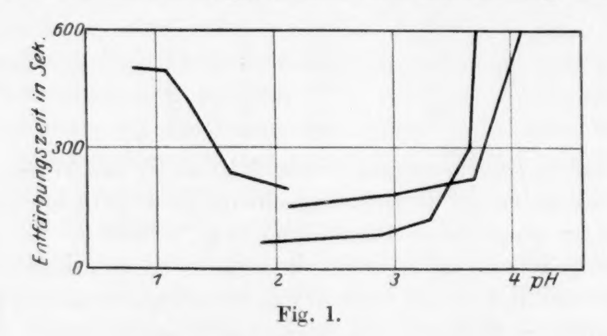


Fig. 1.

Der Hauptsache nach dürfte die gefundene Aciditätskurve so zu deuten sein, dass sich die Konzentration der reaktionsvermittelnden Molekülart Ameisensäure—Platinkatalysator mit der Acidität ändert. Diese Konzentration dürfte einerseits

proportional der anwesenden freien Ameisensäure sein, andererseits proportional dem aktiven Anteil des Platinsols, vielleicht einer Platin-Sauerstoffverbindung, welche mit der Ameisensäure einen Komplex bildet.

Einfluss der relativen *Pt*-Solmengen.

Bredig und Sommer hatten gefunden, dass das Verhältnis zwischen *Pt*-Menge und *Mb*-Menge einen bestimmten Schwellenwert überschreiten muss, damit eine merkliche Beschleunigung der Reaktion eintritt. Ihre Versuche sind zunächst durch die nachfolgenden ergänzt worden.

1 cm³ Säure + 1 cm³ Formiatlösung + 1 cm³ *Mb*-Lösung + x cm³ Sol + $(1 - x)$ cm³ Wasser.

x	Entfärbungszeit
0·6	27 Min.
0·8	4 „ 35 Sek.
1·0	2 „ 10 „

Während der Reaktion entwickeln sich in der Lösung CO_2-Blasen (die Röhren waren evakuiert).

2. Versuchsreihe.

Hier wurde die Pufferlösung in der Konzentration 0·1 norm. verwendet.

1 cm³ Pufferlösung + 0·1 cm³ *Mb*-Lösung + x cm³ *Pt*-Sol + $(1{\cdot}9 - x)$ cm³ aq.

x	t	t	t	t
0·20	—	200 Min.	—	—
0·25	—	—	25 Min.	40 Sek.
0·3	5 Min. 30 Sek.	6 Min. 30 Sek.	13 „	23 Min.
0·5	1 „ 25 „	1 „ 30 „	1 „ 40 Sek.	1 „ 25 „
0·7	1 „ 12 „	52 „	46 „	55 „
1·0	35 „	40 „	46 „	36 „
1·5	—	—	37 „	38 „

Die Versuchsreihe wird in der Fig. 2 graphisch dargestellt.

Auch bei unseren Versuchen kommt, wie die Fig. 2 zeigt, der Schwellenwert zum Ausdruck. Die nächstliegende Deutung dieses Schwellenwertes ist die, dass eine gewisse Menge des aktiven *Pt*-Sols vom Methylenblauchlorid verbraucht wird. Weitere Versuchsreihen müssen später ergeben, in welcher Weise der Schwellenwert mit der

Konzentration des *Mb* abnimmt und welche Rolle dabei die Chlorionen spielen.

Bei unseren Versuchsreihen können natürlich nur relative Katalysatorkonzentrationen angegeben werden. Bei dem Zerstäubungsverfahren, wie es hier angewandt wurde, werden im allgemeinen nach früheren Erfahrungen dieses Laboratoriums *Pt*-Konzentrationen von etwa 1 bis 10 mg Gesamt-*Pt* per Liter (nach Filtration des innerhalb 24 Stunden entstehenden Niederschlages) gewonnen. Davon ist sicher nur ein ganz kleiner Teil die aktive Platinverbindung. Zu der genaueren Auswertung des aktiven Solanteiles lag es nahe, in der gleichen Weise zu verfahren, wie dies in diesem Laboratorium hinsichtlich mehrerer Enzyme, zuletzt in einer eingehenden Untersuchung von MYRBÄCK,

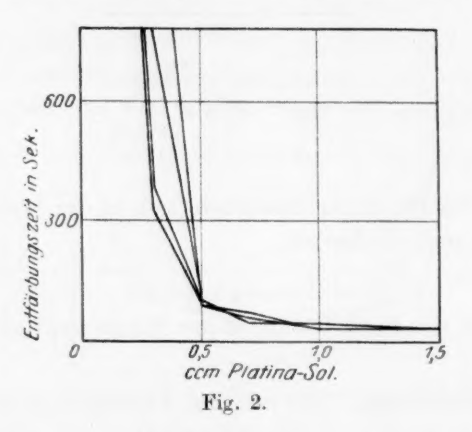


Fig. 2.

geschehen ist. Wie aber bei den Enzymen derartige Bestimmungen nur zu Fortschritten führen, wenn hochgereinigte Enzymlösungen zur Verwendung kommen, so wird die Verwendung dieser Methode auch an kolloiden Platinmetallösungen nur dann zu den gewünschten Aufschlüssen führen, wenn diese *Pt*-Sole einerseits durch geeignete Darstellungsmethoden, andererseits durch Entfernung nichtaktiver Anteile so hochwertig und gleichartig als möglich gewonnen worden sind. Da diesbezügliche Untersuchungen hier im Gange sind, soll hier nicht weiter auf die damit zusammenhängenden Fragen eingegangen werden.

Einfluss der *Mb*-Chloridmenge.

Hier kam eine 0·1 norm. Ameisensäurelösung (Mischung gleicher Teile 0·1 norm. Ameisensäure + 0·1 norm. Formiat) zur Anwendung. Konzentration der *Mb*-Lösung war 1 : 2000. Zusammensetzung der

Reaktionsmischung: 1 cm³ 0·1 norm. Ameisensäurelösung + 1 cm³ *Pt*-Sol + x cm³ *Mb*-Lösung + 1 — x cm³ Wasser.

x	Entfärbungszeit in Sekunden			
0·05	46	36	35	33
0·1	93	55	60	52
0·2	127	92	115	68
0·3	165	140	135	—
0·4	165	—	—	140
0·5	—	390	285	—
0·6	630	—	—	302
0·7	—	750	525	—
0·8	1185	—	—	350

In der dritten und vierten Versuchsreihe wurden in den Versuchsmischungen das Wasser durch die entsprechenden Volumina 0·00169 norm. *KCl* ersetzt, um die *Cl'*Konzentration konstant zu halten. Indessen konnte kein Einfluss dieser *Cl'*-Konzentration beobachtet werden.

Wie die obigen Zahlen zeigen, steigt die relative Entfärbungszeit bzw. sinkt die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender *Mb*-Konzentration. Wir führen diese Erscheinung darauf zurück, dass mit steigender *Mb*-Konzentration immer grössere Mengen des *Pt*-Katalysators an das *Mb* gebunden und dadurch inaktiviert bzw. der Ameisensäure entzogen werden.

Einfluss der Ameisensäurekonzentration.

Die Ameisensäurelösung wurde hergestellt durch Mischung gleicher Teile von 1 norm. Ameisensäure und 1 norm. *Na*-Formiat. Dadurch wurde eine Pufferung der Lösung bei $p_H = 3{\cdot}5$ erzielt.

Zusammensetzung der Reaktionsmischung:

0·5 cm³ *Mb*-Lösung + 1 cm³ Platinsol + x cm³ Ameisensäurelösung + (2 — x) cm³ Wasser.

1. Versuchsreihe.

x	Entfärbungszeit in Sekunden			
0·1	—	240	315	190
0·2	—	125	125	140
0·3	—	67	110	80
0·6	65	58	90	85
1·2	52	58	105	55
2·0	35	69	55	48

2. Versuchsreihe.

x	Entfärbungszeit in Sekunden	
0·02	1500	1830
0·03	1010	1185
0·06	265	340
0·12	175	255
0·2	77	120

In der Fig. 3 sind unsere Versuchsreihen zusammengestellt. Dass die einzelnen Kurven nicht unerheblich voneinander abweichen beruht, wie bei den früheren Versuchsreihen auf den zeitlichen Änderungen, welche das *Pt*-Sol bzw. dessen Aktivität erfährt.

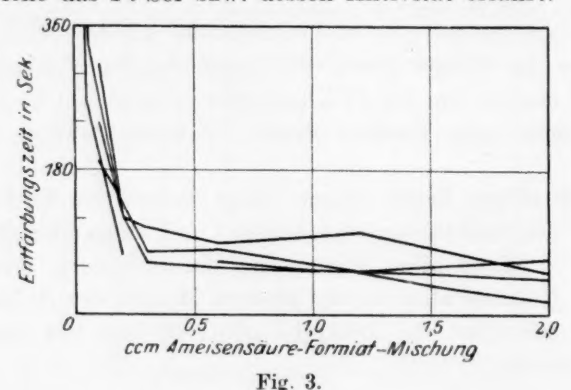


Fig. 3.

Wir glauben der Figur entnehmen zu können, dass sich unter unseren Versuchsbedingungen die Entfärbungszeit von der Konzentration an, welche 1 cm³ Ameisensäurelösung entspricht, nicht mehr ändert.

3. Besprechung der Ergebnisse.

Wenn auch die instabilen und wenig definierten *Pt*-Sole, mit welchen bisher gearbeitet wurde, eine Ergänzung des Zahlenmaterials erforderlich machen, so haben wir uns aus den vorliegenden Versuchen doch bereits eine Auffassung über die Kinetik der studierten Reaktion gebildet, welche sich an diejenige anschliesst, welche sich bei mehreren Enzymreaktionen bewährt hat und welche wir hier kurz erwähnen wollen.

Wir gehen von der ermittelten Beziehung zwischen Ameisensäurekonzentration und Entfärbungsgeschwindigkeit aus, und fassen die Einzelversuchsreihen der Fig. 3 in Fig. 4 zusammen.

Unter Hinweis auf die Resultate über den Einfluss der Acidität (S. 35 u. 36) wäre zunächst unser aus den Versuchen gezogener Schluss zu wiederholen, dass **nur die freie Ameisensäure**, nicht aber das Alkaliformiat (die Formiationen) als Substrat fungiert. In dieser Weise ergeben sich die in der Abszisse der Fig. 4 aufgetragenen Ameisensäurekonzentrationen. Unter der Annahme, dass die Reaktionsgeschwindigkeit im System Ameisensäure—Platinasol—*Mb* bestimmt wird durch die Konzentration der reaktionsvermittelnden Moleküle Ameisensäure—Platinakatalysator, welche mit dem *Mb* in Reaktion treten, ist derjenige Teil der Kurve der Fig. 4, in welchem die Entfärbungszeit konstant ist, so zu deuten, dass in diesem Bereich die

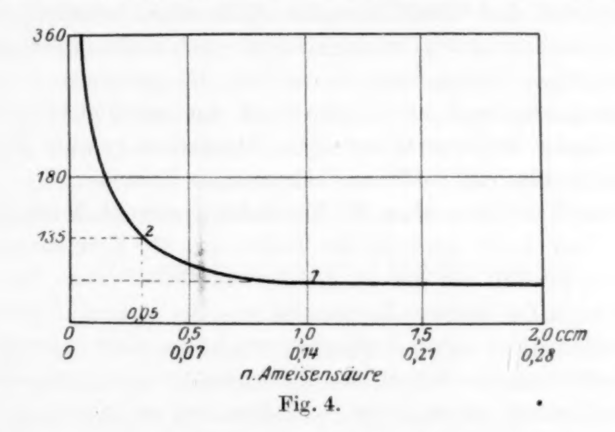


Fig. 4.

Konzentration der reaktionsvermittelnden Molekülart Ameisensäure—Platinakatalysator konstant ist, und zwar, dass diese Konzentration durch weitere Zugabe von Ameisensäure nicht mehr erhöht wird. Es ist demgemäss im Punkt 1 der gesamte aktive Anteil des Platinasols an die Ameisensäure gebunden. In Analogie mit einer Berechnungsweise, welche sich auf die Theorie von MICHAELIS[1]) stützt und in manchen Fällen in der Enzymchemie mit Erfolg verwendet worden ist, kann man versuchen, die Affinität zu ermitteln, mit welcher der Platinakatalysator an die Ameisensäure gebunden wird. Sehen wir von der Veränderung der *Mb*-Konzentration ab, so würde in dem Punkte 2, welcher der Hälfte der maximalen Reaktionsgeschwindigkeit (minimalen Entfärbungszeit) entspricht, die Hälfte des Platinakataly-

[1]) MICHAELIS und MENTEN, Biochem. Ztschr. **49**, 333. 1913. EULER, Chemie d. Enzyme, 3. Aufl. (1925), I. Teil, S. 137.

sators an die Ameisensäure gebunden sein. In diesem Punkte muss dann in der Gleichung

$$K = \frac{\text{(Katalysator-Substratverbindung)}}{\text{(Katalysator)} \times \text{(Substrat)}}$$

die Konzentration von Katalysator und Katalysator-Substratverbindung gleich sein, und K ergibt sich als der inverse Wert der Substratkonzentration. Lässt man die vermutlich sehr grossen irreversiblen Veränderungen des Platinakatalysators unberücksichtigt, so würde man aus unserer Kurve die Ameisensäurekonzentration, bei welcher die Hälfte der aktiven Platinaverbindung an die Ameisensäure gebunden ist, zu rund 0·05 norm. finden, woraus sich für die Affinitätskonstante etwa der Wert 20 ergibt. Wie schon erwähnt, ist dieser Wert in hohem Grad von verschiedenen, noch nicht ermittelten Faktoren beeinflusst. Immerhin verspricht die genauere Feststellung dieser Konstanten und ihr Vergleich mit der (am gleichen Platinasol zu messenden) Affinitätskonstanten Platinakatalysator-H_2O_2 sowie der Affinität Formiat-Redoxase erhebliches Interesse.

Bei den Versuchen über *Mb*-Entfärbung sowohl durch Metallsole als durch Enzyme[1]) wird in der Regel die *Mb*-Konzentration sehr viel kleiner gewählt als der zu oxydierende Stoff (der „Wasserstoffdonator" nach THUNBERGs Nomenklatur). Bei diesem Überschuss des Wasserstoffdonators (hier Ameisensäure) kann man annehmen, dass die Konzentration der Molekülart Platinakatalysator-Ameisensäure in erster Annäherung konstant ist, und dass sich somit nur die Konzentration einer Molekülart, nämlich des Methylenblaus, während der Reaktion ändert.

In dieser Hinsicht verhält sich also die Molekülart Platinderivat-Ameisensäure formell wie ein Katalysator. Man könnte auch in Anlehnung an die Anschauungen von WIELAND-THUNBERG den Vorgang so darstellen, dass die reaktionsvermittelnde Molekülart Platinaverbindung Ameisensäure mit konstantem (gegenüber der Ameisensäure erhöhtem) Wasserstoffdruck die Reduktion des Methylenblaus vermittelt.

Das gleiche gilt im allgemeinen von den bei enzymatischen Oxydoreduktionen auftretenden reaktionsvermittelnden Molekülverbindungen Enzym-Wasserstoffdonator. Bei einer der biologisch wohl interessantesten Gruppen dieser Reduktionsvorgänge, welche auch mehr-

[1]) Vgl. bezüglich enzymatischer Formiat-Reduktion THUNBERG, Skand. Arch. Physiol. **40**, 29. 1920 und **49**, 235. 1926. — Wegen der Methodik AHLGREN, ABDERHALDEN, Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden. Abt. IV, Teil 1, S. 671 ff. 1925.

fach mit der Methylenblaumethodik studiert worden sind, nämlich der Oxydoreduktion der Kohlenhydrate[1]), tritt die Analogie zu der hier studierten *Pt*-Katalyse nicht ohne weiteres hervor, da aus den stabilen Zuckerformen (Gleichgewichtsglukose) erst durch ein besonderes Enzym und ein dabei unentbehrliches *Co*-Enzym (*Co*-Zymase), der Wasserstoffdonator gebildet werden muss. Auch die sogenannte SCHARDINGER-Reaktion ist ein besonders komplizierter Vorgang, bei welchem neben der Mutase[2]) wohl noch eine spezifische Dehydrogenase (THUNBERG) in Reaktion tritt.

Dagegen zeigt die von THUNBERG und seiner Schule, besonders von E. WIDMARK[3]) bearbeitete Oxydation der Bernsteinsäure durch die entsprechende Dehydrogenase eine Reihe von Analogien mit der Oxydoreduktion im System Ameisensäure—Platinasol—*Mb*. Die Kinetik im System Bernsteinsäure—Dehydrogenase—*Mb*, deren Ausarbeitung man WIDMARK verdankt, bietet gegenüber unserem *Pt*-System den Vorteil, dass der Katalysator hier sowohl an sich verhältnismässig stabil ist, als auch gegenüber *Mb*. Wir erinnern hier nur an WIDMARKS Feststellung, dass bei Variation des Enzymgehaltes das Produkt:

$$\text{Enzymkonzentration} \times \text{Entfärbungszeit}$$

annähernd konstant zu sein scheint (wenigstens keinen „Gang" zeigt), und dass bei Variation des Succinates mit steigender Succinatmenge eine Konstanz der Entfärbungszeit erreicht wird. Wie an anderer Stelle näher ausgeführt werden soll, spricht dies dafür, dass auch hier im Bereich dieser Konstanz das reaktionsvermittelnde Molekül Succinatenzym das Maximum erreicht hat, also das Enzym vollständig an den Donator gebunden ist.

D. Zusammenfassung.

An dem früher von BREDIG und SOMMER studierten System Ameisensäure—Platinasol—Methylenblau wurden weitere reaktionskinetische Messungen angestellt.

1. Versuchsreihen über die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Acidität der Lösung ergaben ein Maximum der Reaktionsgeschwindigkeit bei $p_H = 2$ bis 3. Die Versuche führen zur Auf-

[1]) EULER und NILSSON, Z. physiol. Chem. **152**, 264. 1925. [2]) Vgl. EULER, MYRBÄCK und NILSSON, Ergebn. d. Physiol. **26**, 531. 1927. [3]) WIDMARK, Skand. Archiv f. Physiol. **41**, 200. 1921. — Siehe auch DIXON und THURLOW, Biochem. J. **18**, 976. 1924. — QUASTEL und WOOLBRIDGE, Biochem. J. **21**, 1927.

fassung, dass die Geschwindigkeit des Vorganges durch die reaktionsvermittelnde Molekülart: Ameisensäure-Platinakatalysator bestimmt wird, deren Konzentration sich mit der Acidität ändert.

2. Versuche über die Konzentrationsfunktion des *Pt*-Sols bestätigen die von BREDIG gefundene Existenz eines Schwellenwertes, welcher darauf zurückgeführt wird, dass das Methylenblau eine gewisse Menge der katalytisch wirksamen *Pt*-Verbindung verbraucht. Graphische Darstellung Fig. 2, S. 38.

3. Mit steigender Methylenblaukonzentration sinkt die Entfärbungsgeschwindigkeit.

4. Die Beziehung zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Ameisensäurekonzentration ist in Fig. 3, S. 40 dargestellt. Aus dem Befund 1. wird geschlossen, dass nur die freie Ameisensäure (nicht Formiat-Ion) an der Bildung der reaktionsvermittelnden Moleküle beteiligt ist. Es wird angenommen, dass die Konzentration derselben durch die Affinität zwischen Ameisensäure und Platinakatalysator bestimmt wird, wobei für die Affinitätskonstante K die Formel gilt:

$$K = \frac{[\text{Ameisensäure-Platinsolverbindung}]}{[\text{Ameisensäure}] \times [\text{Platinasol}]}.$$

5. Da es nicht gelang, das Reduktionsoxydationspotential E der Reaktion $HCOOH = H_2 + CO_2$ direkt zu ermitteln, wurde unter Zugrundelegung eines Ergebnisses von BRANCH dieser Wert berechnet zu:

$$E = -0{\cdot}137 + \frac{RT}{2F} \log \frac{\dot{h}^{+2} \cdot CO_2}{HCOOH} \text{ Volt } (25^\circ \text{ C}).$$

The decomposition of nitrosotriacetonamine in the presence of hydroxyl ion.

By

A. W. Goodall und W. C. M. Lewis.

(With 5 figures.)

(Eingegangen am 28. 5. 28.)

The decomposition of nitrosotriacetonamine is shown to be a complex reaction, the observed velocity of decomposition in dilute alkali being determined by the activity of the hydroxyl ion, whilst in concentrated alkali it is determined by the activity of the hydrogen ion. The rate of decomposition in the drift region (intermediate alkali concentration) is shown to be quantitatively accounted for by the theory of consecutive reactions, one reaction catalysed by hydrogen ion, the other by hydroxyl ion. Each reaction has its own characteristic critical increment or energy of activation.

1. Introduction.

The decomposition of nitrosotriacetonamine has been studied by Francis and co-workers[1]), by Brönsted and King[2]), by Kilpatrick[3]) and by J. Colvin[4]).

Francis showed that when catalysed by dilute alkali ($< 0{\cdot}05$ N) the velocity of decomposition is proportional to the hydroxyl ion concentration; that for concentrations of alkali greater than 0·5 N the reaction velocity constant decreases with increasing hydroxyl ion concentration and that for concentrations of alkali between 0·05 and 0·5 N the reaction is not a simple unimolecular one.

Colvin studied the reaction in dilute alkali and showed that the "activity theory" of reaction velocity accounted for the change in velocity constant with changing medium.

The present work is an attempt to extend the methods of Colvin to the reaction in higher concentrations of alkali and to obtain an

---

[1]) Francis and co-workers, J. Chem. Soc. London **101**, 2358. 1912. **103**, 1722. 1913. **107**, 1651. 1915. [2]) Brönsted and King, J. Amer. Chem. Soc. **47**, 2523. 1925. [3]) Kilpatrick, J. Amer. Chem. Soc. **48**, 2091. 1926. [4]) J. Colvin, Trans. Faraday Soc. **22**, 241. 1926.

explanation of the abnormal results found by FRANCIS in this region. BRÖNSTED and KING, and KILPATRICK were more particularly concerned with salt action.

2. The reaction in concentrated Alkali Solutions.

The reaction:

$$O = C\left\langle\begin{array}{l} CH_2 - C(Me)_2 \\ CH_2 - C(Me)_2 \end{array}\right\rangle N.N.O \rightarrow O = C\left\langle\begin{array}{l} CH = C(Me)_2 \\ CH = C(Me)_2 \end{array}\right. + N_2 + H_2O$$

was shown by FRANCIS to be catalysed by hydroxyl ion in dilute alkali solution. In concentrated alkali solutions, however, the rate of reaction decreases with increasing hydroxyl ion concentration and it is, therefore, probable that the reaction measured under such conditions is different from that measured in dilute alkali solutions. It should be clearly noted, however, that the resultants are the same in both cases.

A preliminary survey of FRANCIS' results appeared to show that in concentrated alkali solutions the velocity of decomposition of nitrosotriacetonamine is proportional to the hydrogen ion activity of the solution. This somewhat surprising result seemed to deserve a closer investigation than was possible from FRANCIS' results alone and the experimental work described in this section was undertaken to test the hypothesis that the decomposition of nitrosotriacetonamine by strong alkali solutions is a hydrogen ion catalysis.

Experimental.

The experimental work is divided into three sections:

(a) Determinations of reaction velocities
  (i) in aqueous solution at 20°, and 30° C,
  (ii) in water-glycerol mixtures at 25° C.

(b) Determinations of the hydrogen ion activity
  (i) in aqueous solutions of potassium hydroxide at 25° C,
  (ii) in water-glycerol solutions of potassium hydroxide at 25° C.

(c) Determinations of the activity of nitrosotriacetonamine in aqueous solutions of potassium hydroxide at 0° C.

Purity of materials.

The purity of the substances employed was of the same degree as for those used by COLVIN (loc. cit.).

a) Measurements of reaction velocity.

The measurements of the velocity constants were carried out as described by FRANCIS[1]). An increase in sensitivity was, however, obtained by the use of a water manometer. The velocity constants were calculated by means of the expression:

$$k = \frac{2{\cdot}303}{t} \log_{10} \frac{P_\infty - P_0}{P_\infty - P_t}$$

the time t being measured in minutes.

The reaction vessel was shaken in an electrically heated thermostat, maintained within $\pm$ 0·05° of the desired temperature.

(i) Aqueous solutions of potassium hydroxide.

Table 1.

Temperature ° C	Moles KOH per litre	$k_{obs.}$
20	0·645	0·02266
20	0·815	0·01723
30	0·645	0·07681
30	0·815	0·06199

The above table contains only the mean values of several concordant experiments. The same is true of the following table.

(ii) Glycerol-water solutions of potassium hydroxide.

Table 2.

Concentration of KOH = 0·95 N. Temp. = 25° C.

Grams of Glycerol per 100 c.cs.	$k_{obs.} \cdot 10^2$
0·00	2·582
6·30	4·249
12·60	5·587
18·90	7·137
22·05	7·959

b) The activity of the hydrogen ion.

The activity of the hydrogen ion in the solutions was determined electrometrically, by means of the bubbling hydrogen electrode.

[1]) FRANCIS, J. Chem. Soc. London **107**, 1651. 1915.

A normal calomel was used as the reference electrode and saturated potassium chloride was employed as the intermediate liquid. The HENDERSON equation was employed in an attempt to correct for the liquid-liquid potential but it is recognised that the values for the hydrogen ion activities obtained in this way cannot be considered very accurate. Since it is merely the rate of change of hydrogen ion activity with changing alkali concentration, between 0·5 and 1·4 N, that is required more particularly in the present instance, the values are sufficiently accurate.

In the case of the hydrogen ion activities in water-glycerol solutions, no attempt has been made to allow for the change in liquid-liquid potential with changing solvent.

(i) Aqueous solutions of potassium hydroxide.

In the following table, E = the electromotive force of the cell:

$$Pt.H_2 \mid KOH \text{ aq.} \mid \text{satd. } KCl \mid \text{normal calomel} \mid Hg$$

and e = the liquid-liquid potential calculated from the HENDERSON formula.

Table 3.

Concn. KOH in moles per litre	E	e	Hydrogen ion activity $(\cdot 10^{14})$
0·492	1·0823	0·0044	2·37
0·588	1·08555	0·0050	2·04
0·626	1·0874	0·0051	1·91
0·784	1·0930	0·0060	1·48
0·815	1·0934	0·0061	1·41
0·985	1·1000	0·0069	1·10
1·048	1·1020	0·0072	0·997
1·176	1·1064	0·0077	0·813
1·287	1·1084	0·0081	0·708
1·379	1·1110	0·0084	0·676

(ii) Glycerol-water solutions of potassium hydroxide.

Table 4. Concentration of KOH = 0·95 N.

Grams of Glycerol per 100 c.cs. soln.	E	relative hydrogen ion activity
0·00	1·0986	1·000
6·30	1·0924	1·273
12·60	1·0862	1·604
18·90	1·0802	2·064

(N. B. The hydrogen ion activity was not measured in the 22·05% glycerol solution owing to the impossibility of obtaining a steady E. M. F. It was found that the presence of glycerol necessitates the passage of hydrogen for an enormous time (several days) before equilibrium is attained.)

c) Activity of the nitrosotriacetonamine.

Since nitrosotriacetonamine is decomposed by alkali solutions, it is impossible to determine the activity coefficient in an alkali solution at 25° C. At 0° C, the velocity of decomposition is so low that an attempt may be made to measure the solubility of nitrosotriacetonamine in alkali solutions.

A saturated solution of nitrosotriacetonamine was prepared at 0° C, and to a measured quantity of it was added a small and measured quantity of a very concentrated solution of potassium hydroxide. The mixture was shaken for a few minutes and filtered through a funnel surrounded by ice. A measured quantity of the filtrate was then decomposed in a nitrometer and the volume of gas evolved measured.

The amounts of gas evolved from 20 c.cs. of the filtrate are given.

Table 5.

	Water	0·49 *KOH*	0·95 *KOH*	1·37 *KOH*
	13·00	11·44	10·82	10·20
	12·91	10·79	11·24	10·45
	13·43	11·07	10·42	10·15
	12·84	11·29	10·60	10·00
	13·28	11·40	10·90	10·25
	13·59	11·50	10·23	10·68
	13·06	11·74	10·55	9·96
			10·67	8·88
Average =	13·02	11.34	10·71	10·11

Only those values which are underlined have been used in calculating the averages. These values give the solubility of nitrosotriacetonamine (at 0° C) in presence of different amounts of caustic potash. The relative activity coefficients are taken as inversely proportional to the solubility values.

Theoretical.

According to the "activity theory" of catalysis, the rate of decomposition of a substance A, when the decomposition is catalysed by hydrogen ion, is given by the equation:

$$\text{rate} = k_{\text{true.}}\, a_A \cdot a_{H^+} \tag{1}$$

where the symbol a stands for activity.

But
$$\text{rate} = k_{\text{obs.}} \cdot c_A \tag{2}$$

where c stands for concentration.

Therefore
$$k_{\text{true.}} = k_{\text{obs.}} \cdot \frac{c_A}{a_A \cdot a_{H^+}}. \tag{3}$$

Provisionally identifying substance A with nitrosotriacetonamine, the observed velocity constant ($k_{\text{obs.}}$) of the decomposition should be proportional to the product of the hydrogen ion activity and the activity coefficient f_N of the nitrosotriacetonamine. Table 6 gives values for this quotient, the velocity constants being those obtained by Francis.

Table 6.

Concn. of KOH	k (mean) Francis 30° C	$a_H \cdot 10^{14}$ 25° C	f_N	$\frac{k}{a_H \cdot f_N} \cdot 10^{-12}$
0·492	0·09640	2·37	1·144	3·554
0·588	0·08480	2·04	1·161	3·578
0·626	0·08050	1·91	1·168	3·618
0·784	0·06430	1·48	1·195	3·637
0·815	0·06150	1·41	1·200	3·628
0·985	0·04800	1·10	1·229	3·562
1·048	0·04375	0·997	1·238	3·616
1·176	0·03625	0·813	1·257	3·548
1·287	0·03175	0·708	1·274	3·521
1·379	0·02830	0·661	1·282	3·377

Considering that the hydrogen ion activities are liable to be slightly inaccurate, the constancy of the final product is surprisingly good.

The constancy of the figures in the last column of table 6 enables us to say definitely that the decomposition of nitrosotriacetonamine in concentrated alkali solutions is a hydrogen ion catalysis.

The reaction in glycerol-water solutions.

In his work on the hydroxyl ion catalysis of the decomposition of nitrosotriacetonamine, Colvin studied the action of glycerol on the hydroxyl ion reaction. To illustrate the difference between the re-

action in dilute alkali and the reaction in concentrated alkali, it was decided to investigate the hydrogen ion reaction under similar conditions as regards glycerol.

The results were directly the opposite of those obtained in presence of glycerol in dilute alkali, as was to be expected from the fact that one reaction is catalysed by hydrogen ion and the other by hydroxyl ion; moreover ÅKERLÖF has shown that a displacing agent usually affects these two ions in almost exactly opposite ways[1]). On addition of glycerol, it was found that the rate of reaction increased greatly.

Hydrogen ion activities were obtained for these solutions with the exception of the most concentrated glycerol solution where no steady E. M. F. could be obtained.

The velocity constants show a marked correlation with the hydrogen ion activities but no definite relation between the activities of the reactants and the velocity constant can be proved, since it was impossible to measure the activity of the nitrosotriacetonamine in such solutions of concentrated alkali and glycerol. The concentration of alkali is 0·95 N.

Table 7.

Grams of Glycerol per 100 c.cs. soln.	Relative velocity constant observed (25° C)	Relative H^+ activity (25° C)	$\frac{k}{a_{H^+}}$
0	1·000	1·000	1·000
6·3	1·646	1·273	1·263
12·6	2·164	1·604	1·347
18·9	2·765	2·064	1·339
22·05	3·085	2·329	1·324

It is evident that the hydrogen ion activity affects the rate of reaction, although the fact that the activity coefficient of the nitrosotriacetonamine has not been introduced accounts for a part of the deviations from constancy. Furthermore, the hydrogen ion activities are inaccurate to some extent, owing to the impossibility of calculating the liquid-liquid potential.

The results are important, however, in as much as they show the fundamental difference in nature between the reaction in dilute alkali and that in concentrated alkali.

[1]) ÅKERLÖF, J. Amer. Chem. Soc. 48, 3046. 1926.

The critical increment of the hydrogen ion reaction.

The dependence of the reaction in concentrated alkali on hydrogen ion having been proved, it was necessary to determine the critical increment of the reaction which, in general, should be different from that of the hydroxyl ion reaction. Indeed the difference of critical increments should afford a proof of the essential difference of the two reactions. This was effected by determining the rate of reaction at 20° and 30° C for concentrations of alkali 0·645 and 0·815 N, the figures for 30° being checked by comparison with FRANCIS' figures.

A mean value of 3·495 was found for the temperature coefficient between 293° and 303° K., the velocities found at 303° K agreeing with those of FRANCIS to within 1%. This temperature coefficient yields a critical increment of 22·100 calories for the hydrogen ion reaction as contrasted with a value of 16·400 calories as deduced from the data of FRANCIS for the hydroxyl ion reaction and a value of 16·700 calories as found by KILPATRICK for the hydroxyl ion reaction. The difference between the critical increments affords still another demonstration that the two reactions are independent and quite distinct.

It should be noted that in obtaining the critical increments it is usual to assume that the activities of the reactants do not change with temperature, an assumption which is very nearly correct. In the case of the hydrogen ion reaction, however, the activity of the hydrogen ion changes markedly owing to the rapid change of K_w with temperature and the comparative independence (of temperature) of the activities of hydroxyl ion[1]) and water. To obtain the true critical increment of the hydrogen ion reaction, assuming hydrogen ion itself to be one of the reactants (v. section 4., Mechanism of the Reactions), it is necessary to subtract the heat of ionisation of water from the apparent critical increment. According to G. N. LEWIS and M. RANDALL ("Thermodynamics and the Free Energy of Chemical Substances" p. 486) the heat of ionisation of water at 25° C is 13·420 calories, so that the true critical increment is 22·100 — 13·420 = 8·680 calories.

It is interesting to note that half the critical increment of the hydroxyl ion reaction is 8·350 calories, i. e., approximately the critical increment of the hydrogen ion reaction[2]).

[1]) There is some doubt, however, as to how far it is justifiable to regard the hydroxyl ion activity as independent of temperature. [2]) Moreover, unpublished measurements of the ultra-violet absorption spectrum of nitrosotriacetonamine carried

3. The reaction in medium concentrations of alkali.

The "Drift Region" of Francis.

From the work of Francis and of Colvin, it is known that the reaction in dilute alkali solutions is catalysed by hydroxyl ion. Experimental evidence has been adduced in the present paper to show that the reaction in concentrated alkali solutions is catalysed by hydrogen ion. It may be safely supposed that (1) there are two distinct reactions, one measurable in dilute alkali, and the other measurable in concentrated alkali, (11) there should be a region of transition from the one type to the other, with accompanying irregularities. This condition is in accordance with the non-unimolecular nature of the reaction for concentrations of alkali between 0·05 and 0·5 N. The phenomenon here referred to was first discovered by Francis and is usually referred to as the "drift region" owing to the unsatisfactory nature of the unimolecular velocity constants calculated by the usual formula.

When several reactions occur at the same time in a system, there are three possibilities of simultaneous reactions:

(i) Side reactions,
(ii) Consecutive reactions,
(iii) Opposing reactions.

There is also the possibility that the irregularities are due to an Autocatalysis (iv).

The first possibility is disproved by the fact that two unimolecular side reactions should yield a unimolecular constant, which is not in accordance with the existence of a drift region. The third possibility is not in agreement with the fact that the reaction proceeds to completion. Also the apparent unimolecular velocity constant should decrease as the reaction proceeds if there are two opposed reactions whereas it increases in the present case. The fourth possibility also appears improbable since in concentrated alkali solutions the rate of

---

out in this Laboratory by A. Batley and A. W. Goodall show that there is a band with a maximum at 0·362 μ. Calculating the characteristic heat quantity associated with this wave-length by means of the Einstein expression ($E = N \cdot h \cdot \nu$) the quantity found is 81·500 calories. Onetenth of this is 8·150 calories; half the critical increment of the hydroxyl ion reaction is 8·350 calories and the critical increment of the hydrogen ion reaction is 8·680 calories. All these quantities appear to be multiples of some heat quantity characteristic of nitrosotriacetonamine, and seem to indicate that quantum considerations are involved.

reaction varies inversely as the concentration of alkali and any increase in alkali concentration would decrease the rate of reaction. Moreover, an autocatalysis is contrary to the conclusion that there are two distinct reactions.

Therefore, it is exceedingly probable that there are two consecutive reactions, one catalysed by hydroxyl ion, proceeding at measurable speeds in dilute alkali but immeasurably fast in concentrated alkali; the other reaction catalysed by hydrogen ion, proceeding at measurable speeds in concentrated alkali but immeasurably fast in dilute alkali; both reactions proceeding at measurable and comparable speeds in intermediate concentrations of alkali.

The well known expression for two consecutive unimolecular reactions operating in the same system is:

$$\frac{a-z}{a} = \frac{k_2}{k_2-k_1} e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_1-k_2} e^{-k_2 t} \qquad (4)$$

when a is the initial amount of original reactant and z the amount of final resultant formed at time t. It is impossible, however, to test equation 4, unless the individual velocity constants k_1 and k_2 are known. To get at this, it was assumed, therefore, that one reaction proceeded

Table 8. (Cf. Fig. 1.) Concentration of KOH = 0·107 N. Temp. = 30° C. k_1 = 0·1564. k_2 = 0·5114.

Time in minutes	P_t	$P_\infty - P_t$	$\frac{(a-z)}{a}$ observed	$\frac{(a-z)}{a}$ theoretical (Eqn. 4)	Difference
0	17·00	69·90	1·000	1·000	—
1	18·80	68·10	0·974	0·968	0·006
2	24·45	62·35	0·892	0·896	− 0·004
3	30·30	52·60	0·810	0·806	0·004
4	37·32	49·58	0·709	0·714	− 0·005
5	43·70	43·20	0·618	0·625	− 0·007
6	48·95	37·95	0·543	0·544	− 0·001
7	53·65	35·25	0·476	0·470	0·006
8	58·70	28·20	0·403	0·405	− 0·002
9	62·60	24·30	0·348	0·349	− 0·001
10	65·75	21·15	0·303	0·299	0·004
11	68·43	18·47	0·263	0·256	0·007
12	70·60	16·30	0·233	0·220	0·013
13	73·30	13·60	0·195	0·188	0·007
14	75·48	11·42	0·163	0·161	0·002
15	76·40	10·50	0·150	0·158	0·012
16	77·00	9·90	0·142	0·118	0·024

Infinity. 86·90. Average deviation from theoretical = 0·008 to − 0·003.

at a rate proportional to the hydrogen ion activity and that the other reaction proceeded at a rate proportional to the hydroxyl ion activity. From the data already obtained in the regions of dilute and very concentrated alkali respectively, it is possible to calculate what the values of k_1 and k_2 should be on the above basis in the drift region of (moderate) alkali concentration.

Tables 8, 9, 10, 11, and 12, and figures 1, 2, 3, 4, and 5, are a random selection from the large amount of data obtained for this region.

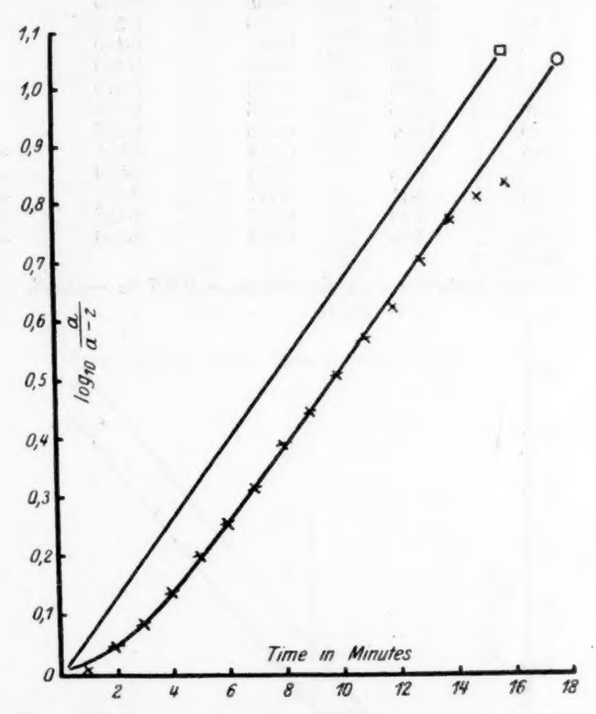


Fig. 1. Catalyst = 0·107 N. KOH. Temperature = 30° C.
—□ Theoretical curve for Uni-molecular Reaction $k = 0{\cdot}1564$.
—○ Theoretical curve for Consecutive Reactions $k_1 = 0{\cdot}1564$, $k_2 = 0{\cdot}5114$.
××× Experimental values.

Inspection of fig. 1 shows that the assumption of consecutive reactions — one due to hydroxyl ion, the other due to hydrogen ion — affords a satisfactory quantitative explanation of the behaviour of nitrosotriacetonamine in presence of 0·107 normal alkali at 30° C.

Table 9. (Cf. Fig. 2.) Concentration of $KOH = 0{\cdot}42$ N. Temp. = 30° C. $k_1 = 0{\cdot}1350$. $k_2 = 0{\cdot}6340$.

Time in minutes	P_t	$P_\infty - P_t$	$\frac{(a-x)}{a}$ observed	$\frac{(a-x)}{a}$ theoretical	Difference
0	19·90	36·16	1·000	1·000	—
1	20·90	35·16	0·972	0·965	0·007
2	23·85	32·21	0·891	0·891	0·000
3	26·95	29·11	0·805	0·806	− 0·001
4	30·20	25·86	0·715	0·718	− 0·003
5	33·00	23·06	0·638	0·635	0·003
6	35·70	20·36	0·563	0·558	0·005
7	37·93	18·13	0·501	0·490	0·011
8	40·00	16·06	0·444	0·429	0·015
9	42·00	14·06	0·389	0·375	0·014
10	43·90	12·16	0·336	0·328	0·008
11	45·65	10·41	0·238	0·237	0·001
12	47·25	8·31	0·244	0·251	− 0·007
13	48·50	7·56	0·209	0·219	− 0·010
14	49·65	6·41	0·177	0·191	− 0·014
15	50·60	5·46	0·151	0·167	− 0·016
16	51·40	4·66	0·129	0·146	− 0·017
∞	56·06				

Average deviation from theoretical = 0·007 to − 0·008.

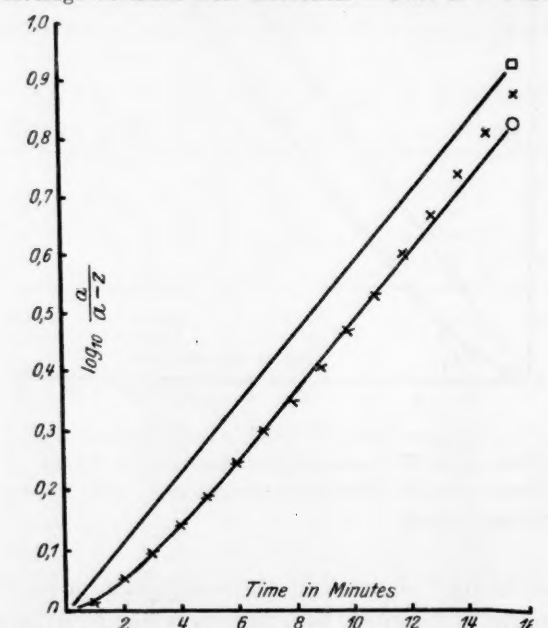


Fig. 2. Catalyst = 0·42 N. KOH. Temperature = 30° C. —□ Theoretical curve for Uni-molecular Reaction $k = 0{\cdot}1350$. —○ Theoretical curve for Consecutive Reactions $k_1 = 0{\cdot}6340$, $k_2 = 0{\cdot}1350$. ××× Experimental values.

Table 10. (Cf. Fig. 3.) Concentration of $KOH = 0{\cdot}12$ N.
Temp. = 25° C. $k_1 = 0{\cdot}1163$. $k_2 = 0{\cdot}2461$.

Time in minutes	P_t	$P_\infty - P_t$	$\frac{(a-x)}{a}$ observed	$\frac{(a-x)}{a}$ theoretical	Difference
0	18·70	78·40	1·000	1·000	—
1	19·68	77·42	0·987	0·988	— 0·001
2	22·63	74·47	0·950	0·955	— 0·005
3	26·68	70·42	0·898	0·909	— 0·011
4	31·00	66·10	0·843	0·856	— 0·013
5	35·60	61·50	0·784	0·798	— 0·014
6	40·79	56·31	0·718	0·740	— 0·022
7	45·90	51·20	0·653	0·680	— 0·027
8	50·10	47·00	0·599	0·623	— 0·024
9	54·67	42·43	0·541	0·568	— 0·027
10	58·75	38·35	0·489	0·516	— 0·027
11	63·00	34·10	0·435	0·468	— 0·033
12	66·50	30·60	0·390	0·423	— 0·033
13	69·30	27·80	0·355	0·381	— 0·026
14	72·00	25·10	0·320	0·343	— 0·023
15	74·70	22·40	0·286	0·309	— 0·023
16	77·00	20·10	0·256	0·278	— 0·022
17	79·15	17·95	0·229	0·249	— 0·020
18	81·10	16·00	0·204	0·223	— 0·019
19	82·60	14·50	0·185	0·200	— 0·015
20	84·10	13·00	0·166	0·178	— 0·012
∞	97·10				

Average deviation from theoretical = — 0·020.

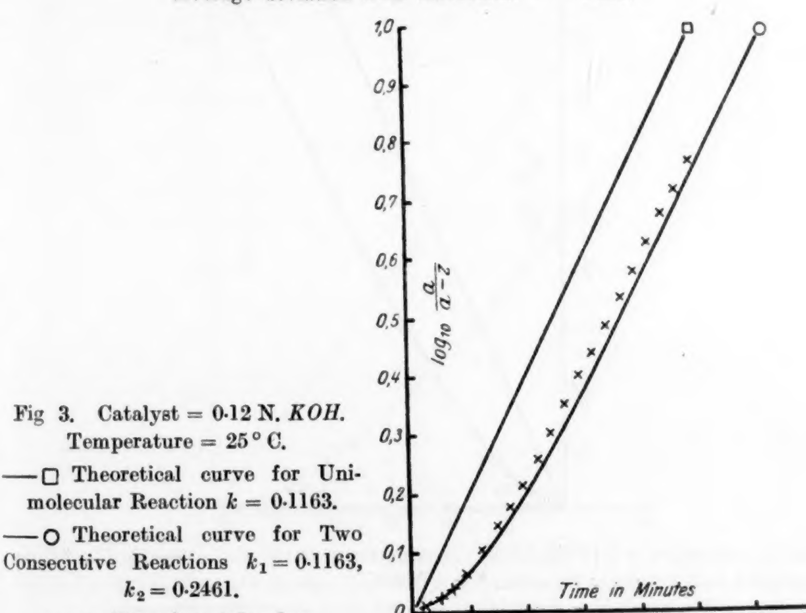


Fig 3. Catalyst = 0·12 N. KOH.
Temperature = 25° C.
—□ Theoretical curve for Unimolecular Reaction $k = 0{\cdot}1163$.
—○ Theoretical curve for Two Consecutive Reactions $k_1 = 0{\cdot}1163$, $k_2 = 0{\cdot}2461$.
××× Experimental values.

Table 11. (Cf. Fig. 4.) Concentration of $KOH = 0{\cdot}12$ N. Temp. $= 16°$ C. $k_1 = 0{\cdot}04955$. $k_2 = 0{\cdot}07972$.

Time in minutes	P_t	$P_\infty - P_t$	$\frac{(a-x)}{a}$ observed	$\frac{(a-x)}{a}$ theoretical	Difference
0	21·35	39·55	1·000	1·000	—
8	24·55	36·35	0·919	0·910	0·009
12	28·16	32·74	0·828	0·828	0·000
16	31·40	29·50	0·746	0·737	0·009
20	34·68	26·22	0·663	0·647	0·016
24	38·00	22·90	0·579	0·563	0·016
28	41·30	19·60	0·496	0·489	0·007
32	44·20	16·70	0·422	0·414	0·008
36	46·75	14·15	0·358	0·351	0·007
40	49·18	11·72	0·296	0·296	0·000
44	51·28	9·62	0·243	0·250	— 0·007
48	53·C0	7·90	0·200	0·209	— 0·009
52	54·65	6·25	0·158	0·175	— 0·017
56	56·00	4·90	0·124	0·146	— 0·022
∞	60·90				

Average deviation from theoretical = 0·011 to — 0·016.

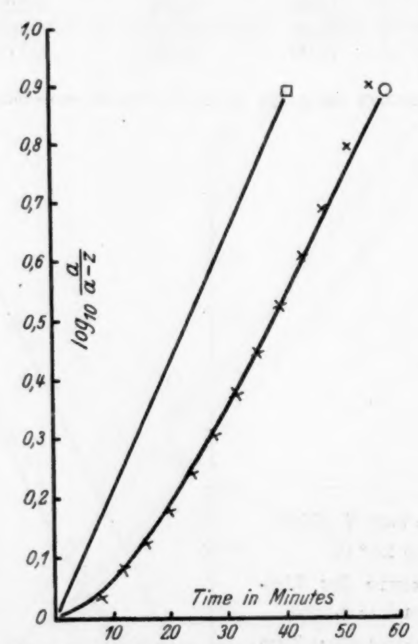


Fig. 4. Catalyst = 0·12 N. KOH. Temperature = 16° C. —□ Theoretical curve for Uni-molecular Reaction $k = 0{\cdot}04955$. —○ Theoretical curve for Consecutive Reactions $k_1 = 0{\cdot}04955$, $k_3 = 0{\cdot}07972$. ××× Experimental values.

Table 12. (Cf. Fig. 5.) Concentration of KOH = 0·12 N.
Temp. = 20° C. k_1 = 0·07237. k_2 = 0·13160.

Time in minutes	P_t	$P_\infty - P_t$	$\frac{(a-z)}{a}$ observed	$\frac{(a-z)}{a}$ theoretical	Difference
0	12·80	35·00	1·000	1·000	—
4	13·80	34·00	0·971	0·941	0·030
8	12·70	30·10	0·860	0·818	0·042
10	20·43	27·37	0·782	0·750	0·032
12	23·20	24·60	0·703	0·680	0·023
14	25·65	22·15	0·633	0·613	0·023
16	28·10	19·70	0·363	0·549	0·014
18	30·40	17·40	0·497	0·489	0·008
20	32·12	15·68	0·448	0·435	0·013
22	34·10	13·70	0·391	0·389	0·007
24	35·88	11·92	0·341	0·339	0·004
26	37·29	10·51	0·300	0·299	0·001
28	38·66	9·14	0·261	0·262	— 0·001
30	39·90	7·90	0·226	0·229	— 0·003
∞	47·80				

Average deviation from theoretical = 0·018 to — 0·002.

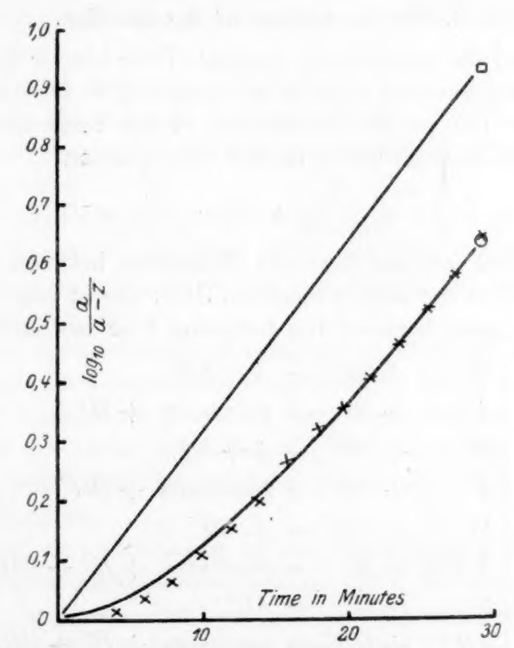


Fig. 5. Catalyst = 0·12 N. KOH. Temperature = 20° C. ——□ Theoretical curve for Uni-molecular Reaction k = 0·07237. ——○ Theoretical curve for Two Consecutive Reactions k_1 = 0·07237, k_2 = 0·13160. ××× Experimental values.

The agreement shown by the foregoing tables and figures proves conclusively that the decomposition of nitrosotriacetonamine by medium concentrations of alkali (0·05 N—0·5 N) consists of two consecutive reactions one catalysed by hydrogen ion, and the other by hydroxyl ion.

These results for the drift region also confirm the hypothesis that the reaction in concentrated alkali is proportional to the hydrogen ion activity. This is extremely interesting in view of the minute concentration of hydrogen ion existing in concentrated alkali and affords support to the idea that in general an apparently very simple reaction may in fact consist of several consecutive reactions. In the case of most reactions, all but one of these successive reactions proceed at a rate enormously greater than that at which the measurable reaction proceeds and so do not affect the velocity except by causing a slight irregularity in the first few velocity constants obtained in the case of any one experiment.

4. The mechanism of the reaction.

In spite of the satisfactory analysis of the kinetic data which we venture to think has been made in the foregoing, we have not succeeded in elucidating the precise mechanism of the consecutive reactions involved. The chief difficulty is that the equation

$$\frac{a-z}{a} = \frac{k_2}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_1 - k_2} e^{-k_2 t} \tag{4}$$

is a symmetrical one and does not distinguish between which is the first and which is the second reaction. It is almost impossible, therefore, to distinguish between the following four mechanisms:

$$\text{I.} \begin{cases} Nt + OH^- \rightarrow A + OH^- & \text{(a)} \\ A + H^+ \rightarrow \text{resultants} + H^+ & \text{(b)} \end{cases}$$

$$\text{II.} \begin{cases} Nt + H^+ \rightarrow A + H^+ & \text{(a)} \\ A + OH^- \rightarrow \text{resultants} + OH^- & \text{(b)} \end{cases}$$

$$\text{III.} \begin{cases} Nt + OH^- \rightarrow A.OH^- & \text{(a)} \\ A.OH^- + H^+ \rightarrow \text{resultants} + H^+ + OH^- & \text{(b)} \end{cases}$$

$$\text{IV.} \begin{cases} Nt + H^+ \rightarrow AH^+ & \text{(b)} \\ AH^+ + OH^- \rightarrow \text{resultants} + H^+ + OH^- & \text{(a)} \end{cases}$$

where Nt represents the nitrosotriacetonamine and A represents a hypothetical intermediate compound.

In attempting to distinguish between such possibilities as these, the most difficult problem is that of the activity coefficient of the intermediate compound, which it is obviously impossible to measure experimentally. There are three assumptions that can be made with varying degrees of certainty, remembering that the intermediate body will have a certain structural resemblance to the nitrosotriacetonamine. (i) that the nitrosotriacetonamine and the intermediate compound have identical activity coefficient, no matter what the intermediate compound may be; (ii) that the two activity coefficients are totally dissimilar; (iii) that the two activity coefficients have similar values if the intermediate compound is neutral but that they have totally different values if the intermediate compound is electrically charged. This is the most probable of the three assumptions, since it takes account both the similarity between the nitrosotriacetonamine and the intermediate, and the discrepancies introduced when a solute carries an electric charge.

By combining these assumptions with the facts known about the reaction, we can limit the number of mechanisms which will fit the facts.

The pertinent facts are as follows:

(A) Colvin showed that the observed rate of reaction was exactly proportional to the activities of the nitrosotriacetonamine and hydroxyl ion in dilute alkali.

(B) It is shown in the present work that, within the limits of the rather considerable experimental error, the observed rate in concentrated alkali is proportional to the activities of the nitrosotriacetonamine and hydrogen ion.

Assuming the correctness of assumption (iii) regarding the activity co-efficient of the intermediate compound, it would follow from the two general statements A and B just made that the intermediate compound is not electrically charged. This, so far as it goes, serves to eliminate possibilities III and IV and to retain possibilities I and II for the mechanism.

Moreover, an examination of the conductivities of hydrochloric acid solutions of nitrosotriacetonamine failed to show any evidence of extensive combination of hydrogen ion with nitrosotriacetonamine, so it is regarded as probable that Mechanism I:

$$Nt + OH^- \rightarrow A + OH^-$$
$$A + H^+ \rightarrow C_9H_{14}O + H_2O + N_2 + H^+$$

represents the actual mechanism of the decomposition of nitrosotriacetonamine.

In the present state of our knowledge of nitrosotriacetonamine there appear to be no grounds for putting any definite structure forward for the intermediate compound A.

5. Summary.

1. A brief review of previous work on the decomposition of nitrosotriacetonamine by alkali is given.

2. Measurements of reaction velocity, hydrogen ion activities and nitrosotriacetonamine activities are recorded. It is shown that the decomposition is catalysed by hydrogen ion in concentrated alkali solutions.

The critical increment of the hydrogen ion reaction is calculated and shown to be different from that of the hydroxyl ion reaction.

The "activity theory" of reaction velocity is applied to the data and shown to be satisfactory for this reaction.

3. It is shown that the decomposition by moderate alkali concentrations (0·05 N—0·5 N), the so called "drift region", consists of two consecutive reactions; one catalysed by hydrogen ion, the other catalysed by hydroxyl ion.

4. Various possible mechanisms are discussed and a tentative selection of the most probable one is made.

The authors desire to acknowledge their indebtedness to the Imperial Chemical Industries Ltd (England) for a Grant to the Laboratory, and also to the Department of Scientific and Industrial Research for a personal Grant to one of the authors (A. W. G.).

Muspratt Laboratory of Physical and Electro Chemistry,
University of Liverpool, England.
May 1928.

Über einseitige und nichteinseitige Gleichgewichtseinstellung in der Literatur.

Von

Emil Baur.

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 18. 6. 28.)

Der Fall von einseitigem Gleichgewicht, über den Herr DIENGER in dieser Zeitschrift kürzlich berichtete, ist für mich deswegen von besonderem Wert, weil er nicht von mir entdeckt worden ist. Man wird sich überzeugen, dass das einseitige Gleichgewicht nicht bloss eine persönliche Liebhaberei von mir ist. Vielmehr findet man solche Gebilde mehrfach in der Literatur beschrieben. A. MICHAEL hat die Einseitigkeit bei der Isomerisation der Butylbromide nicht nur bemerkt, sondern auch ihre Bedeutung richtig gewürdigt. Man kann auch nicht sagen, dass MICHAELS Ausführungen verloren gegangen seien, da sie von HENRICH in seinem verbreiteten Buch „Theorien der organischen Chemie"[1]) vollinhaltlich wiedergegeben wurden. Aber sie haben nicht gewirkt. Freilich fehlte eine ausführliche reaktionskinetische Untersuchung, die erst Herr DIENGER geliefert hat, die aber unerlässlich ist, wenn der springende Punkt — der Knick in der Δ, v-Kurve links und rechts vom Gleichgewicht — als nachgewiesen erachtet werden soll.

Indessen war dieser Mangel offenbar nicht die Ursache der Gleichgültigkeit. Denn wir haben inzwischen einen anderen Fall einseitigen Gleichgewichts in der Literatur aufgefunden, der erschöpfend untersucht ist und doch auch kein Aufsehen erregte. Dieser Fall findet sich in einer Arbeit von F. W. KÜSTER[2]) „Über den Verlauf einer umkehrbaren Reaktion erster Ordnung in homogenem System" und betrifft die gegenseitige Umwandlung der Schmelzen von Hexachlor-α-keto-β-R-penten in Hexachlor-α-keto-γ-R-penten, in Formel

Cl; Cl, Cl_2 ... O; Cl_2 $\rightleftarrows$ Cl_2; Cl, Cl ... O; Cl_2 oder in Abkürzung: $\beta \rightleftarrows \gamma$.

[1]) 3. Aufl. S. 454 bis 459. Braunschweig 1918. [2]) F. W. KÜSTER, Z. physikal. Chem. 18, 161 bis 179. 1895. Angeführt in NERNST, Theoretische Chemie. 8. bis 10. Aufl. S. 648. 1921.

Es wird festgestellt, dass in der gemeinsamen Schmelze (ohne Lösungsmittel) bei 210° die Geschwindigkeit $v_{\gamma \rightarrow}$ (Bezeichnung wie in DIENGERS angeführter Abhandlung) in der Nähe des von beiden Seiten her scharf und übereinstimmend sich einstellenden Gleichgewichts etwa dreimal grösser ist, als die Geschwindigkeit $v_{\beta \rightarrow}$ unter entsprechenden Umständen. KÜSTER sieht und erörtert den Widerspruch, der somit gegen die stationäre, GULDBERGsche, Theorie des chemischen Gleichgewichts besteht (das System ist ein nicht-verdünntes. Aber natürlich müssten auch in einem solchen die Geschwindigkeiten symmetrisch zum Gleichgewicht liegen). Allein KÜSTER schiebt die Nichtübereinstimmung auf eine katalytisch wirkende Verunreinigung, die, wie er vermutet, im $\gamma \rightarrow \beta$-Versuch vorhanden sei, im $\beta \rightarrow \gamma$-Versuch aber fehle. Es sollten also in den beiden Gegenversuchen die Systembedingungen nicht identische sein; dann könnte allerdings ein Auseinandertreten der beiden Geschwindigkeiten Platz greifen, welches weiter nichts auf sich hätte.

In der Tat stellt KÜSTER für die Umwandlung $\gamma \rightarrow \beta$ (die raschere) autokatalytischen Verlauf und Empfindlichkeit gegen Luftreste (die ein wenig oxydieren) fest. Trotzdem muss die Berufung auf einen unbekannten Täter als eine gezwungene erachtet werden. Solche Katalyte, die aus einer Nebenreaktion während der Umsetzung hervorgehen könnten, fallen vornweg ausser Betracht, da sie sich im Gegenversuch auch bilden würden. Bleiben also höchstens solche Verunreinigungen, die der eine Ausgangsstoff von Haus aus besitzt, der andere nicht. Es ist klar, dass deren Umgehen hier nur ad hoc angenommen worden ist.

Wir haben Sorge getragen, bei der Isomerisation der Butylbromide einem solchen Einwand die Tür zu verschliessen. Das Mittel ist sehr einfach: man hat nur beide Ausgangsstoffe wechselseitig miteinander zu infizieren. Bleibt dann die Diskrepanz der Geschwindigkeiten bestehen, so lag die Schuld nicht an einer Ungleichheit der Systembedingungen. Für die Butylbromide glauben wir gezeigt zu haben, dass es so ist.

Weil mir daran gelegen ist, dass KÜSTERS Messungen leicht verglichen werden können mit denen DIENGERS, habe ich Herrn DIENGER veranlasst, KÜSTERS Messungen in der von uns geübten Weise graphisch zu veranschaulichen und gebe diese Kurven hier wieder. Fig. 1 ist die Umsatzprozent—Zeitkurve nach den Tabellen KÜSTERS[1]).

[1]) KÜSTER, Z. physikal. Chem. 18, 174. 1995.

Fig. 2 ist die Δ, v-Kurve, die aus der vorigen erhalten wird mit Hilfe der in Tabelle 1 und in Tabelle 2 aufgeführten Umrechnungswerte.

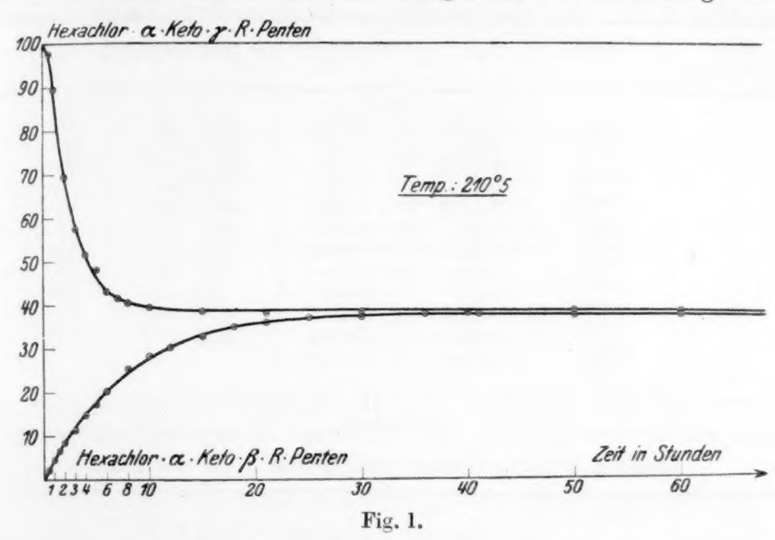


Fig. 1.

Die C-Werte bedeuten hier nicht eigentlich räumliche molare Konzentrationen, sondern Molprozente, die wiederum mit den Umsatzprozenten nach Gewicht identisch sind.

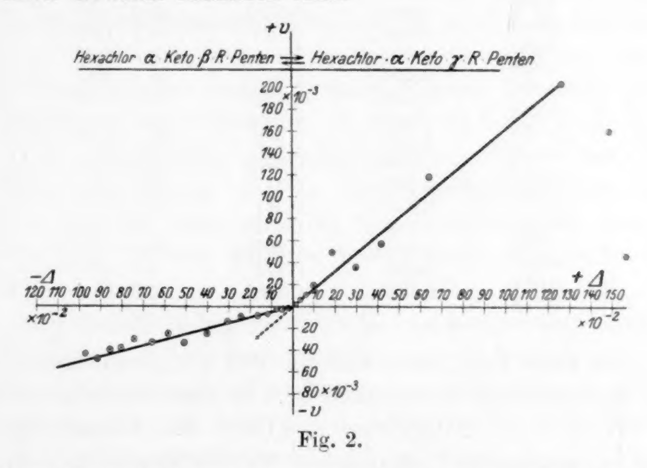


Fig. 2.

Der Knick ist deutlich. Er zwingt zur Unterscheidung zwischen zwei spezifischen Geschwindigkeiten $\underset{\rightarrow}{v} = k \cdot \Delta$ und $\underset{\leftarrow}{v} = k'\Delta$, je nach der Richtung $\underset{\rightarrow}{v}$ oder $\underset{\leftarrow}{v}$, ganz im Gegensatz zur Lehre Guldbergs.

Tabelle 1.

Umsatz $\gamma \rightarrow \beta$. Temperatur 210·5°. $K = 1{\cdot}591$.

Zeit in Stunden	Mengen γ	C_γ	C_β	$\Delta = KC_\gamma - C_\beta$	$v_{\gamma\rightarrow}$
0	1				
		0·9885	0·0115	$156.1 \cdot 10^{-2}$	$46 \cdot 10^{-3}$
0·5	0·977				
		0·937	0·063	$148.8 \cdot 10^{-2}$	$160 \cdot 10^{-3}$
1	0·897				
		0·7955	0·2045	$126.5 \cdot 10^{-2}$	$203 \cdot 10^{-3}$
2	0·694				
		0·635	0·365	$64.5 \cdot 10^{-2}$	$118 \cdot 10^{-3}$
3	0·576				
		0·5475	0·4525	$41.9 \cdot 10^{-2}$	$57 \cdot 10^{-3}$
4	0·519				
		0·501	0·499	$29.8 \cdot 10^{-2}$	$36 \cdot 10^{-3}$
5	0·483				
		0·4585	0·5415	$18.8 \cdot 10^{-2}$	$49 \cdot 10^{-3}$
6	0·434				
		0·425	0·575	$10.1 \cdot 10^{-2}$	$18 \cdot 10^{-3}$
7	0·416				
		0·411	0·589	$6.5 \cdot 10^{-2}$	$10 \cdot 10^{-3}$
8	0·406				
		0·4005	0·5995	$3.77 \cdot 10^{-2}$	$5.5 \cdot 10^{-3}$
10	0·395				
		0·3905	0·6095	$1.18 \cdot 10^{-2}$	$1.8 \cdot 10^{-3}$
15	0·386				
		0·3845	0·6155	—	—
21	0·383				

Tabelle 2.

Umsatz $\beta \rightarrow \gamma$. Temperatur 210·5°. $K = 1{\cdot}591$.

Zeit in Stunden	Mengen β	C_β	C_γ	$\Delta = C_\beta - KC_\gamma$	$v_{\beta\rightarrow}$
0	1				
		0·989	0·011	$97 \cdot 10^{-2}$	$44 \cdot 10^{-3}$
0·5	0·978				
		0·966	0·034	$91.2 \cdot 10^{-2}$	$48 \cdot 10^{-3}$
1	0·954				
		0·944	0·056	$85.5 \cdot 10^{-2}$	$40 \cdot 10^{-3}$
1·5	0·934				
		0·9245	0·0755	$80.4 \cdot 10^{-2}$	$38 \cdot 10^{-3}$
2	0·915				
		0·900	0·100	$74.1 \cdot 10^{-2}$	$30 \cdot 10^{-3}$
3	0·885				
		0·8685	0·1315	$65.9 \cdot 10^{-2}$	$33 \cdot 10^{-3}$
4	0·852				
		0·8395	0·1615	$58.3 \cdot 10^{-2}$	$25 \cdot 10^{-3}$
5	0·827				
		0·8105	0·1895	$50.9 \cdot 10^{-2}$	$33 \cdot 10^{-3}$
6	0·794				
		0·7695	0·2305	$40.3 \cdot 10^{-2}$	$24.5 \cdot 10^{-3}$
8	0·745				
		0·731	0·269	$30.3 \cdot 10^{-2}$	$14 \cdot 10^{-3}$
10	0·717				
		0·7065	0·2935	$23.9 \cdot 10^{-2}$	$10.5 \cdot 10^{-3}$
12	0·696				
		0·683	0·317	$16.3 \cdot 10^{-2}$	$8.7 \cdot 10^{-3}$
15	0·670				
		0·659	0·341	$11.6 \cdot 10^{-2}$	$7.3 \cdot 10^{-3}$
18	0·648				
		0·643	0·357	$7.5 \cdot 10^{-2}$	$3.3 \cdot 10^{-3}$
21	0·638				
		0·6325	0·3675	$4.87 \cdot 10^{-2}$	$2.75 \cdot 10^{-3}$
25	0·627				
		0·626	0·374	$3.1 \cdot 10^{-2}$	$0.4 \cdot 10^{-3}$
30	0·625				
		0·6215	0·3785	$2.0 \cdot 10^{-2}$	$1.1 \cdot 10^{-3}$
36	0·618				

Küster führt noch einen anderen Fall von Isomerisation an, wo dieselbe Dissymmetrie beobachtet ist. In einer Leipziger Dekanatschrift (1890) von J. Wislicenus „Über die Umsetzung stereoisomerer, ungesättigter, organischer Verbindungen ineinander bei höherer Temperatur" findet man über die Isomerisation der Tolandibromide folgendes mitgeteilt. Es gibt ein zentrisch-symmetrisches und ein plan-symmetrisches Tolandibromid. Bei 210° gibt es ein

Gleichgewicht mit 47% bis 48% plan. und 52% bis 53% zentr. Daher sollte die Umwandlungsrate für beide Stoffe symmetrisch gleich sein. Dagegen findet J. WISLICENUS — ich reproduziere die Tabelle aus KÜSTERS Abhandlung — folgendes:

Tabelle 3.

Erhitzung Minuten	Umwandlung	
	plan. → zentr. in Prozenten	zentr. → plan. in Prozenten
7	46·9	7·6
110	53·1	—
180	53·4	21·4
240	53·4	47·9

Also krasser Widerspruch. KÜSTER sucht sich auch hier darüber wegzuhelfen, indem er an irgendeine kleine Verunreinigung des einen Präparats glaubt, als Ursache für die schnelle Reaktion.

Ich glaube, dass diese Auskunft um so unbefriedigender wird, je mehr sich Fälle solcher Art finden lassen.

Der Knick in der Reaktionskurve von KÜSTERS Pentenen entspricht völlig dem von PIAZZA[1]) bei der Phloroglucincarbonsäure gefundenen. Ich werde demnächst noch weitere ebensolche Fälle, z. B. bei der Pyrogallolcarbonsäure, mitteilen, die wohl noch überzeugender sein werden. Alle diese Fälle unterscheiden sich von der Reaktionskurve der Butylbromide nach DIENGER dadurch, dass dort kein horizontales Kurvenstück vorkommt. D. h. es ist keine Rede von „falschen“ oder „scheinbaren“ Gleichgewichten, sondern die Gleichgewichte sind ganz richtig, nur die Geschwindigkeiten sind „falsch“. DIENGER begründet, dass auch bei den Butylbromiden das Gleichgewicht „richtig“ ist, nur kann es bloss von einer Seite her erreicht werden.

Um dem Zweifel zu begegnen, ob die von mir gewählte Darstellung mit Hilfe der Δ, v-Kurve auch geeignet und zuverlässig sei, um eine „einseitige“ Gleichgewichtseinstellung von einer nicht einseitigen zu unterscheiden, gebe ich hier die Δ, v-Kurven für drei Reaktionen wieder, die eingehend untersucht und bei denen die GULDBERGsche Beziehung geprüft und bewahrheitet worden ist.

[1]) PIAZZA, Z. physikal. Chem. **93**, 183. 1918.

Ich wähle die Mutarotation des Milchzuckers nach C. S. Hudson[1]) (monomolar in Lösung), die Esterifikation nach O. Knoblauch[2]) (bimolar in Lösung) und die Dissoziation des Jodwasserstoffs nach M. Bodenstein[3]) (bimolar im Gas).

Fig. 3 ist gezeichnet nach den Daten bei C. S. Hudson, loc. cit., S. 490 (Messungen bei 10°) und S. 493 (Messungen bei 10·3°); Fig. 4 nach den Daten bei O. Knoblauch, loc. cit., S. 274 und 276 (Messungen bei 25°); Fig. 5 nach den Daten bei M. Bodenstein, loc. cit., S. 106, Reihe III und S. 112, Reihe II (Messungen im Schwefeldampf, siehe dazu die Fig. 7 dortselbst auf S. 111).

Die v-Werte sind die Differenzenquotienten aus den Messungen. Die Δ-Werte sind für die Esterifikation gebildet nach:

$$\Delta = (e)\,(w) - K\,(a)\,(s),$$

e, w, a, s sind die molaren Mengen von Ester usw. im jeweiligen Zeitmittelpunkt. $K = 2{\cdot}74$. Für die Jodwasserstoffbildung ist Δ gebildet nach:

$$\Delta = (J_2)^2 - K\,(HJ)^2,$$

(J_2) und (HJ) sind die Molprozente im jeweiligen Zeitmittelpunkt. $K = 0{\cdot}018615$. Für die Mutarotation ist Δ gebildet nach:

$$\Delta = r_t - r_\infty,$$

r_t und r_∞ sind die beobachteten Drehungen zur Zeit t und am Ende.

Für die monomolare Umsetzung ist diese Differenz ein Mass für Δ. Der Proportionalitätsfaktor hat in diesem Falle die Bedeutung der Summe der Guldbergschen Einzelgeschwindigkeiten $(k_1 + k_2)$. Ich lasse die bezüglichen Tabellen weg, da es sich mir nur darum handelt, zu beweisen, dass die Δ, v-Kurven ein brauchbares Darstellungsverfahren abgeben.

Wie man sieht, geht in diesen Schulfällen des notorischen nichteinseitigen Gleichgewichts die Δ, v-Kurve knicklos durch den Gleichgewichtspunkt und ist übrigens eine Gerade, übereinstimmend mit der Forderung des kinetischen Massenwirkungsgesetzes[4]).

---

[1]) C. S. Hudson, Z. physikal. Chem. **44**, 487. 1903. [2]) O. Knoblauch, Z. physikal. Chem. **22**, 268. 1897. [3]) M. Bodenstein, Z. physikal. Chem. **13**, 56. 1894. [4]) Kinetisches Massenwirkungsgesetz im Gegensatz zu dynamischem Massenwirkungsgesetz, welch letzteres sich bloss auf das Gleichgewicht bezieht, dafür aber thermodynamisch begründet ist, während Guldbergs kinetisches Massenwirkungsgesetz durch nichts begründet ist, ausser durch die Erfahrung, soweit diese eben das Gesetz bestätigen mag.

Die Anerkennung des einseitigen Gleichgewichts wird mit dem Vorurteil zu kämpfen haben, dass hier dieselben Irrtümer aufgetischt werden, die vor dreissig Jahren schon einmal da waren, als einige

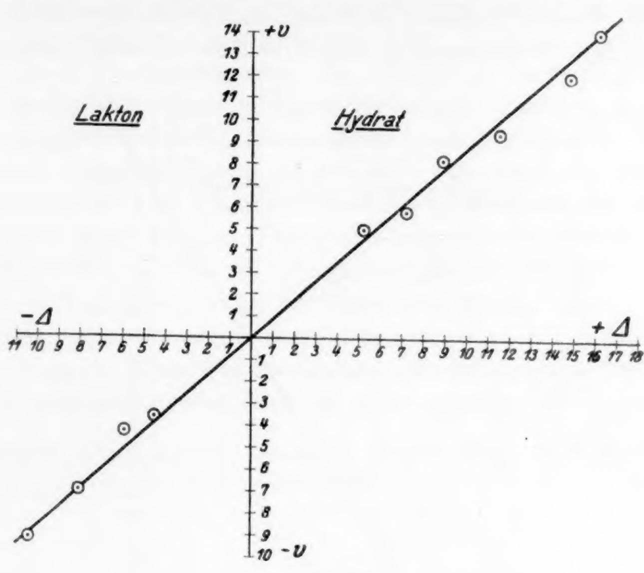


Fig. 3.

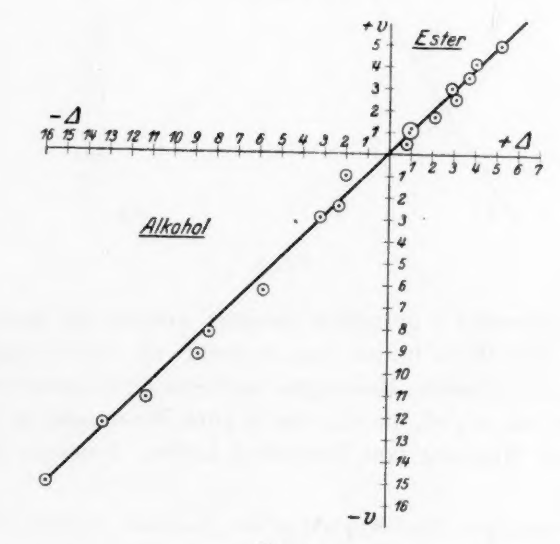


Fig. 4.

französische Forscher unter der Führung von P. Duhem die Lehre von den „falschen Gleichgewichten“ aufbrachten, worunter zu verstehen war, es gäbe eine mehr oder minder breite reaktionslose Zone zu beiden Seiten des thermodynamisch zu definierenden Gleichgewichtspunktes. Nachdem das Versuchsmaterial, auf das sich die damalige Lehre stützte,

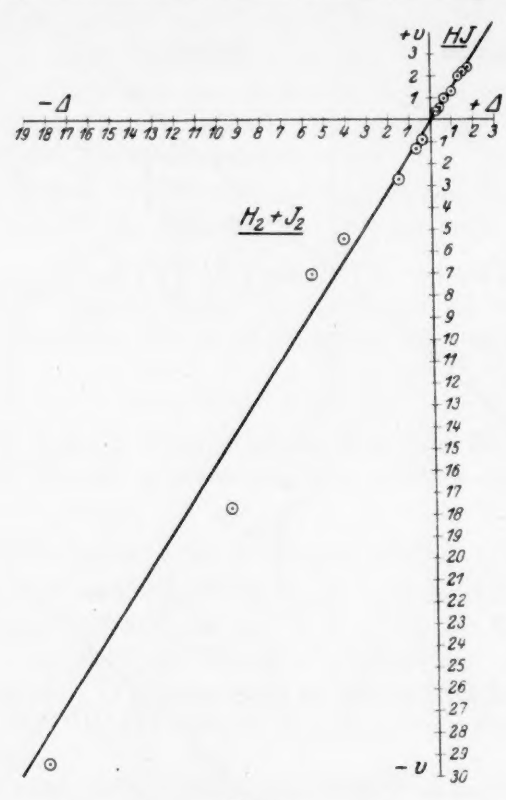


Fig. 5.

von M. Bodenstein[1]) gründlich zerstört worden ist, kann man das Misstrauen begreiflich finden, um so mehr, als es sozusagen leichter ist, sich durch schlechte Messungen mit dem Guldbergschen Satz in Widerspruch zu setzen, als ihn durch gute Messungen zu bestätigen. Da kann nur Häufung von Versuchen helfen. Indessen scheint mir

[1]) M. Bodenstein, Gasreaktionen in der chemischen Kinetik. Habilitationsschrift. Engelmann, Leipzig 1899.

doch schon jetzt ein so scharfer Knick, wie er gerade bei KÜSTERS Pentenen zutage getreten ist, schwer zu entkräften.

Um einer Verwechslung vorzubeugen, sei noch hinzugefügt, dass die These des einseitigen Gleichgewichts eine andere ist, als es diejenige des falschen Gleichgewichts war. Damals stand nur in Frage, ob es Reaktionen gäbe, die, obwohl in weiterer Entfernung vom Gleichgewicht messbar rasch verlaufend, trotzdem in grösserer Nähe desselben beidseitig unmessbar langsam verliefen. Trotzdem könnte die Geschwindigkeit in gleicher — geringer — Entfernung rechts und links vom Gleichgewicht noch gleich sein. Man könnte es bloss nicht mehr messen. Dagegen behauptet die einseitige Gleichgewichtseinstellung, dass die Geschwindigkeiten bei gleicher — geringer — Entfernung rechts und links vom Gleichgewicht verschieden seien. Gerade und nur hierauf kommt es an für denjenigen, der die stationäre Natur des chemischen Gleichgewichts entweder anzufechten unternimmt oder doch als wahr erweisen will.

Zürich, Physikal.-chem. Laborat. d. Eidgen. Techn. Hochschule.
Juni 1928.

Kinetik der hydrolytischen Zersetzung der α-Brompropionsäure.

Von

Jan Zawidzki und Jan Gustaw Zawidzki.

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 6. 7. 28.)

Resumé.

Es wurde die Geschwindigkeit der Abspaltung des Bromwasserstoffs von der α-Brompropionsäure in wässerigen Lösungen untersucht und nachgewiesen, dass der zeitliche Verlauf dieses Prozesses durch die Differentialgleichung der negativen Autokatalyse $\frac{dx}{dt} = k \cdot \frac{(a-x)}{\sqrt{x}}$ ausgedrückt wird.

Inhalt.

1. Einleitung.

Die α-Halogencarbonsäuren werden bekanntlich durch anhaltendes Kochen mit Wasser ziemlich glatt zersetzt, wobei das Halogen gegen Hydroxyl ausgetauscht wird, entsprechend der Gleichung:

$$RCHXCOOH + HOH = RCH(OH)COOH + XH.$$

Über den zeitlichen Verlauf dieser hydrolytischen Prozesse wurden seit Buchanan[1]) viele kinetische Untersuchungen veröffentlicht, die zu dem übereinstimmenden Ergebnis geführt haben, dass ihre Geschwindigkeit durch die Differentialgleichung erster Ordnung:

$$\frac{dx}{dt} = k_1 (a - x) \tag{1}$$

ziemlich genau wiedergegeben wird.

---

[1]) J. Y. Buchanan, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 4, 340, 863. 1871. Ferner J. H. van 't Hoff, Ansichten über die organische Chemie. Bd. 2, S. 100. Braunschweig 1881. J. H. van 't Hoff, Etudes de Dynamique Chimique. S. 31. Amsterdam 1884.

Besonders eingehende kinetische Untersuchungen dieser Reaktionen verdanken wir GEORGE SENTER[1]), der den zeitlichen Verlauf der hydrolytischen Zersetzung von Chloressigsäure, Bromessigsäure, α-Brompropionsäure, α-Brombuttersäure und deren Salze studiert hatte. Ebenso wie VAN 'T HOFF[2]) hinsichtlich der Dibrombernsteinsäure, so ist auch SENTER zu dem Schluss gekommen, dass die hydrolytischen Zersetzungsgeschwindigkeiten der Chloressigsäure, Bromessigsäure, α-Brompropionsäure, α-Brombuttersäure und andere durch die monomolekulare Geschwindigkeitsgleichung(1) ausgedrückt werden.

Bei einer Durchrechnung der SENTERschen Experimentaldaten, die der eine von uns[3]) vor etwa 2 Jahren ausgeführt hatte, ist er zu der Überzeugung gekommen, dass die Schlussfolgerungen von SENTER hinsichtlich des Zeitgesetzes jener Prozesse nicht einwandfrei sind, und dass sie einer genaueren Prüfung bedürfen. Was speziell die Zersetzungsgeschwindigkeit der α-Brompropionsäure anbetrifft, so zeigte sich, dass dieselbe wahrscheinlich durch die Differentialgleichung halber positiver Ordnung:

$$\frac{dx}{dt} = k_{1/2} \cdot \frac{(a - x)}{\sqrt{x}} \qquad (2)$$

wiedergegeben wird.

Angesichts dieses Befundes haben wir beschlossen, die Geschwindigkeit der hydrolytischen Zersetzung der α-Brompropionsäure, sowie auch anderer Halogencarbonsäuren, einer methodischen kinetischen Untersuchung zu unterwerfen, um deren Zeitgesetze einwandfrei festzustellen. Im folgenden wollen wir zunächst über die teilweise abgeschlossenen Untersuchungen der hydrolytischen Zersetzungsgeschwindigkeit der α-Brompropionsäure berichten.

2. Die Geschwindigkeitsgleichung.

Die von dem einen von uns vorgeschlagene Geschwindigkeitsgleichung

$$\frac{dx}{dt} = k_{1/2} \cdot \frac{(a - x)}{\sqrt{x}} \qquad (2)$$

---

[1]) GEORGE SENTER, J. Chem. Soc. London **91**, 460. 1907. **95**, 827. 1909. **97**, 346. 1910. **99**, 95, 1049. 1911. **101**, 2528, 2534. 1912. **107**, 1070. 1915. **109**, 681. 1916. Proc. Chem. Soc. **24**, 89. Z. physikal. Chem. **70**, 511. 1910. [2]) J. H. VAN 'T HOFF, Etudes de Dynamique Chimique. S. 31. Amsterdam 1884. [3]) JAN ZAWIDZKI, Roczniki Chemji **6**, 136, 141. 1926.

nimmt eine für Rechnung und graphische Darstellung bequemere Gestalt an[1]), falls an Stelle der wirklichen Molekularkonzentrationen (a und x) die sogenannten „relativen" oder „Bruchkonzentrationen" (1 und x') eingeführt werden. Man erreicht dies dadurch, dass in obiger Differentialgleichung $x = ax'$ gesetzt wird, wobei a die molare Anfangskonzentration des Reaktionssubstrats bedeutet.

Man bekommt dann für die Geschwindigkeit die Differentialgleichung

$$\frac{dx'}{dt} = \frac{k_{1/2}}{\sqrt{a}} \cdot \frac{(1 - x')}{\sqrt{x'}}, \tag{3}$$

deren Integral

$$\frac{k_{1/2}}{\sqrt{a}} = \frac{1}{t} \left\{ \ln \frac{1 + \sqrt{x'}}{1 - \sqrt{x'}} - 2\sqrt{x'} \right\} \tag{4}$$

lautet, falls für $t = 0$ auch $x' = 0$ gesetzt wird.

Für den Fall, dass für $t = t_0$ $x' = x'_0$ gesetzt wird, nimmt es folgende etwas kompliziertere Gestalt an

$$\frac{k_{1/2}}{\sqrt{a}} = \frac{1}{t - t_0} \left\{ \ln \left(\frac{1 + \sqrt{x'}}{1 - \sqrt{x'}} \cdot \frac{1 - \sqrt{x'_0}}{1 + \sqrt{x'_0}} \right) - 2\left(\sqrt{x'} - \sqrt{x'_0}\right) \right\}. \tag{5}$$

Aus der Integralgleichung (4) folgt nun unmittelbar, dass zwischen den verschiedenen Anfangskonzentrationen ($a = a_1, a_2, a_3 \ldots$) des Reaktionssubstrats und zwischen den Zeiten ($t = t_1, t_2, t_3 \ldots$), in welchen derselbe Umwandlungsbetrag des Reaktionssubstrats ($x' = \beta$) erreicht wird, die algebraische Beziehung

$$\frac{t_1}{\sqrt{a_1}} = \frac{t_2}{\sqrt{a_2}} = \frac{t_3}{\sqrt{a_3}} = \cdots \text{const.} \tag{6}$$

besteht. Sie besagt nun, dass *die Zeiten, in denen derselbe Umwandlungsbetrag des Reaktionssubstrats* (z. B. $x' = 0{\cdot}5$) *erreicht wird, den Quadratwurzeln aus den Anfangskonzentrationen des Reaktionssubstrats proportional sind.* Es bedeutet dies mit anderen Worten, dass, je geringer die Anfangskonzentration a des Reaktionssubstrats ist, um so schneller der betreffende Prozess zustande kommt.

Diese Beziehung (6) bildet das *kinetische Charakteristikum* (Kennzeichen) aller Geschwindigkeitsgleichungen von der halben positiven Ordnung und zugleich gestattet diese Ordnung sehr leicht auf experimentellem Wege zu bestimmen.

[1]) Hinsichtlich der theoretischen Begründung dieser Gleichung vgl. man: Jan Zawidzki, Systematik und Kinetik autokatalytischer Reaktionen (Bull. Acad. Sciences Cracovie A. **1916**, **339**) und Jan Zawidzki, Roczniki Chemji **3**, **64**. 1923.

3. Ausführung der Geschwindigkeitsmessungen.

Als Reaktionssubstrat haben wir ein Handelspräparat der α-Brompropionsäure benutzt, das von der bekannten Firma C. A. F. Kahlbaum in Berlin bezogen wurde. Es erwies sich für unsere Zwecke genügend, so dass man von einer weiteren Reinigung desselben absehen konnte.

Der molekular-chemische Mechanismus der Zersetzung der α-Brompropionsäure durch Wasser ist bis jetzt noch nicht ganz aufgeklärt worden. Es können nämlich folgende drei Reaktionswege in Betracht kommen:

$$\text{(I)} \quad CH_3CHBrCOOH + HOH = CH_3CH(OH)COOH + HBr$$

$$\text{(II)} \quad CH_3CHBrCOOH \rightleftarrows CH_2:CHCOOH + HBr$$

$$CH_2:CHCOOH + HOH = CH_3CH(OH)COOH$$

$$\text{(III)} \quad CH_3CHBrCOOH \rightleftarrows CH_3\underline{CHCOO} + HBr$$

$$CH_3\underline{CHCOO} + HOH = CH_3CH(OH)COOH$$

Welcher von ihnen tatsächlich stattfindet, lässt sich zur Zeit nicht entscheiden. Übrigens ist dies für die Geschwindigkeitsmessungen des betrachteten Vorgangs ziemlich gleichgültig, denn es wird titrimetrisch nur die Zunahme der Acidität der untersuchten Lösungen, also die Geschwindigkeit der Bromwasserstoffbildung verfolgt.

Die Geschwindigkeitsmessungen wurden auf folgende Art und Weise ausgeführt. Man füllte Reaktionsgefässe aus Jenaer Geräteglas, von der in Fig. 1 abgebildeten Gestalt, bei Zimmertemperatur mit wässerigen Lösungen der α-Brompropionsäure von bestimmter Konzentration. Darauf wurde der Schraubenquetschhahn (*a*) geschlossen und mittels einer Radfahrerluftpumpe in dem nicht ganz vollgefüllten Reaktionsgefäss ein gewisser Luftüberdruck hergestellt und der Schraubenquetschhahn (*b*) geschlossen. Die auf diese Weise gefüllten Reaktionsgefässe wurden in einem bestimmten Zeitmoment in den Thermostaten eingetaucht.

Als Thermostat haben wir den sehr bequemen „ökonomischen Thermostat" von Zawidzki[1]) benutzt, der mit Wasser und einer dünnen Paraffinölschicht beschickt war. Der Thermostat war mit einem Ostwaldschen Toluolthermoregulator und einem Schraubenpropeller versehen, der durch einen Heinricischen Heissluftmotor be-

---

1) Jan Zawidzki, Österr. Chem. Ztg. **17**, 197. 1914.

trieben wurde[1]). Die Anordnung der ganzen Apparatur ist aus der Fig. 2 zu ersehen.

In bestimmten Zeitintervallen wurde durch vorsichtiges Öffnen des an dem Reaktionsgefäss (Fig. 1) angebrachten Schraubenquetschhahns (*a*) etwa 1 cm³ der Reaktionsflüssigkeit nach Aussen abgelassen

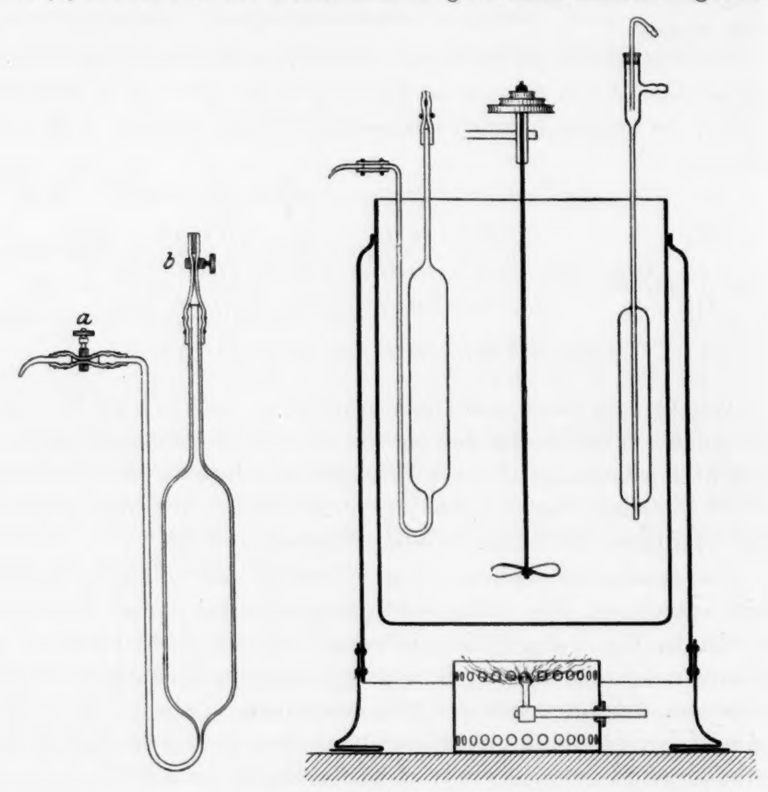


Fig. 1. Fig. 2.

und gleich darauf weitere 4 cm³ dieser Reaktionslösung in kleine Probierröhrchen aufgefangen, die sofort durch Eiswasser abgekühlt wurden. Von diesen Flüssigkeitsproben wurden dann mittels einer feinen Pipette 3 cm³ der Lösung in kleine Erlenmeyerkolben gegeben, mit Phenolphthalein versetzt und mittels Bariumhydratlösung titriert.

[1]) Die beobachteten Temperaturschwankungen der Thermostatenflüssigkeit haben den Betrag von ±0·05° nicht überschritten.

Die Zeitdauer der Reaktion wurde nominell von dem Moment gerechnet, in welchem die Reaktionsgefässe in den Thermostaten eingetaucht waren. Die nötigen Korrekturen dieser Anfangszeit, bedingt durch die Erwärmungszeit der Reaktionsflüssigkeit auf die Thermostatentemperatur wurden dann nachträglich auf rechnerischem Wege ermittelt und von den abgelesenen Zeiten in Abzug gebracht ($t_{corr} = t - c$) Sie betrugen je nach der Konzentration der Reaktionslösungen etwa 2 bis 7 Minuten.

Durch vorläufige orientierende Versuche wurde zunächst die für die Geschwindigkeitsmessungen bequemste Temperatur festgestellt, bei der die Hälfte des Reaktionssubstrats in etwa 3 bis 4 Stunden sich umwandelte. Als solche erwies sich die Temperatur von 90°, bei der die meisten Messungen ausgeführt wurden.

4. Bestimmung der Reaktionsordnung.

Zur Gewinnung eines festen Anhaltspunktes hinsichtlich der Gestalt der Geschwindigkeitsgleichung, nach welcher die hydrolytische Zersetzung der α-Brompropionsäure stattfindet, musste vor allem die Ordnung jener Geschwindigkeitsgleichung ermittelt werden. Zu diesem Zwecke wurde der zeitliche Verlauf dieses Prozesses für eine Reihe von wässerigen Lösungen der α-Brompropionsäure von verschiedenen molaren Anfangskonzentrationen, nämlich für $a = 0{\cdot}4$, 0·2, 0·1, 0·05 und 0·025 bei 90° experimentell bestimmt und die Ergebnisse dieser Messungen graphisch in Gestalt entsprechender Reaktionskurven dargestellt, wobei die später auf rechnerischem Wege ermittelten Zeitkorrekturen nicht berücksichtigt wurden. Aus diesen Reaktionskurven ermittelte man auf graphischem Wege diejenigen Zeiten, in denen die Umwandlungsbeträge des Reaktionssubstrats $x' = 0{\cdot}40$, 0·45, 0·50 und 0·60 erreicht wurden.

Die Ergebnisse dieser Berechnungen sind in der Tabelle 1 systematisch zusammengestellt worden.

Wäre der zeitliche Verlauf der studierten Reaktion durch die von Senter angenommene Geschwindigkeitsgleichung (1) ausdrückbar, so müssten die in Tabelle 1 unter t angebrachten Umwandlungszeiten in jeder Kolonne einander gleich sein. Dies ist aber nicht der Fall. Man sieht im Gegenteil, dass, wenn die molaren Anfangskonzentrationen des Reaktionssubstrats von 0·025 bis auf 0·4, also im Verhältnis von 1:16 steigen, so steigen ebenfalls die Reaktionszeiten für dieselben

Tabelle 1.

a	$x' = 0{\cdot}40$		$x' = 0{\cdot}45$		$x' = 0{\cdot}50$		$x' = 0{\cdot}55$		$x' = 0{\cdot}60$	
	t	$\frac{t}{\sqrt{a}}$	t	$\frac{t}{\sqrt{a}}$	t	$\frac{t}{\sqrt{a}}$	t	$\frac{t}{\sqrt{a}}$	t	$\frac{t}{\sqrt{a}}$
0·40	180	285	221	350	268	425	322	509	382	604
0·20	160	259	145	322	175	391	213	476	256	573
0·20	160	259	147	329	180	403	216	483	260	581
0·10	77	244	95	300	117	370	144	455	174	550
0·05	50·7	227	63·2	283	78·5	351	97	434	123	550
0·025	33·8	214	42·6	269	53·4	338	71	449	80	506
0·025	36·0	228	44·8	283	56·0	354	68·7	435	83·7	530
Mittel		245	—	305	—	376	—	463	—	556
$\frac{t_{0\cdot4}}{t_{0\cdot025}}$	5·00	1·25	4·93	1·24	4·78	1·20	4·69	1·17	4·56	1·14

Umwandlungsbeträge durchschnittlich im Verhältnis von $1:4{\cdot}8$, also angenähert im Verhältnis von $1:\sqrt{16}$, statt konstant zu bleiben.

Dagegen für die aus der Geschwindigkeitsgleichung (3) folgende Beziehung $\frac{t}{\sqrt{a}} = \text{const}$ ergeben sich beinahe konstante Zahlenwerte, die durchschnittlich nur in dem Verhältnis von $1:1{\cdot}20$ zunehmen. Dazu nimmt dieses Verhältnis mit dem wachsenden Umwandlungsbetrag des Reaktionssubstrats stetig ab, nämlich von $1:1{\cdot}25$ für $x' = 0{\cdot}40$ bis zu $1:1{\cdot}14$ für $x' = 0{\cdot}60$. Dieser Umstand deutet darauf hin, dass das beobachtete Wachstum des Ausdrucks $t:\sqrt{a}$ wenigstens zum Teil dadurch bedingt wurde, dass man die beobachteten Reaktionszeiten von dem Moment zählte, in welchem die Reaktionsgefässe in den Thermostaten eingetaucht waren. Hierdurch hatte man einen gewissen konstanten Zeitfehler begangen, denn tatsächlich erreichte die Reaktionsflüssigkeit die Thermostatentemperatur erst nach Ablauf von etwa 8 bis 10 Minuten. Da aber der studierte Vorgang auch bei Temperaturen unterhalb von 90° mit merklicher Geschwindigkeit ansetzt, die mit steigender Temperatur rasch zunimmt, so lässt sich eine Korrektur des Anfangspunktes der Zeitrechnung auf empirischem Wege nicht feststellen.

Aus diesen Berechnungen folgt unzweifelhaft, dass die Geschwindigkeitsgleichung unseres Prozesses von der halben positiven Ordnung sein muss. Nun stellt aber die Geschwindigkeitsgleichung (3) eine der einfachsten Differentialgleichungen dieser Ordnung dar.

5. Prüfung der Gültigkeit der Geschwindigkeitsgleichung.

Aus der Geschwindigkeitsgleichung (3) folgt unter anderem, dass für $x' = 0$ die Anfangsgeschwindigkeit der studierten Reaktion

$$\left(\frac{dx'}{dt}\right)_{x'=0} = \infty \tag{7}$$

wird, also die betreffenden Reaktionskurven im Koordinatenanfangspunkt tangential zur Ordinatenachse verlaufen müssen. Dass diese

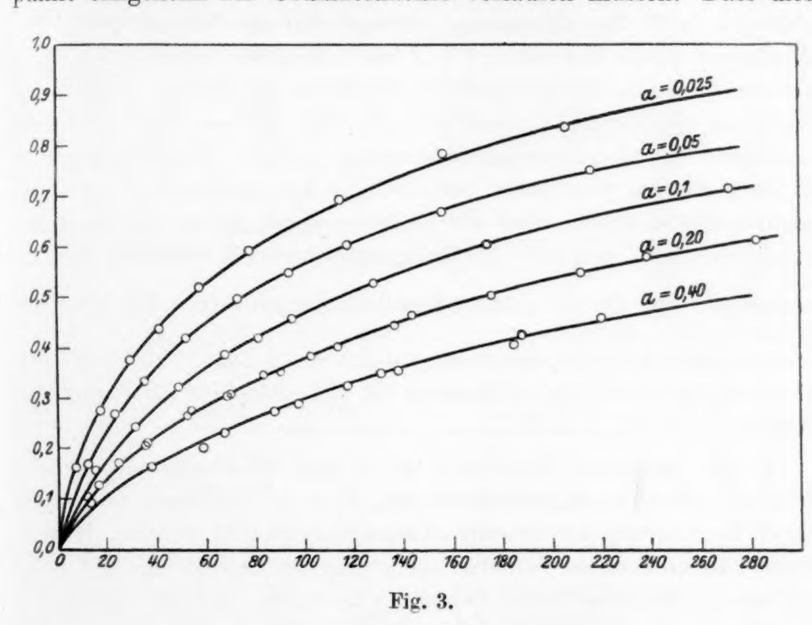


Fig. 3.

Bedingung einigermassen erfüllt ist, folgt aus Fig. 3, in welcher die Ergebnisse der in den Tabellen 2 bis 10 registrierten Geschwindigkeitsmessungen unter Berücksichtigung der berechneten Zeitkorrekturen graphisch dargestellt wurden. Wie man sieht, verlaufen alle fünf Reaktionskurven fast genau tangential zur Ordinatenachse.

Ausserdem zeigt dieses Diagramm, dass die betreffenden Reaktionskurven um so steiler verlaufen, je geringer die Anfangskonzentration des Reaktionssubstrats ist.

Zur quantitativen Prüfung der Gültigkeit der Geschwindigkeitsgleichung (3) wurden die Ergebnisse der bei 90° mit verschieden konzentrierten Lösungen der α-Brompropionsäure ausgeführten zehn Versuchsreihen mittels der Integralgleichung:

$$\frac{k_{1/2}}{\sqrt{a}} = \frac{1}{t}\left\{2{\cdot}302 \log \frac{1+\sqrt{x'}}{1-\sqrt{x'}} - 2\sqrt{x'}\right\} \tag{4a}$$

berechnet, wobei sich für die Konstante $\frac{k_{1/2}}{\sqrt{a}}$ im allgemeinen ziemlich konstante Zahlenwerte ergaben. Ihre Konstanz besserte sich auffallend, nachdem man für die Zeitdauer der studierten Reaktion eine kleine Korrektur $t_{corr} = t - c$) einführte, die die Erwärmungszeit der Lösungen auf die Thermostatentemperatur berücksichtigte. Der Zahlenwert dieser Korrektur ($c = 2$ bis 7 Minuten) wurde auf rechnerischem Wege durch stufenweises Probieren ermittelt. Dass dieses Verfahren vollkommen berechtigt war, folgt daraus, dass, wenn die Ergebnisse der Geschwindigkeitsmessungen statt vom Anfangspunkt der Zeitrechnung ($t = 0$ für $x' = 0$) nach der Integralgleichung (4a) von einem weiteren Zeitmoment der Reaktion ($t = t_0$ für $x' = x'_0$) nach der dementsprechend umgeformten Integralgleichung (5) berechnet wurden, so ergaben sich für $\frac{k_{1/2}}{\sqrt{a}}$ genau dieselben Zahlenwerte. Da aber das Rechnen nach der komplizierteren Integralgleichung (5) viel mehr Zeit erforderte, so haben wir meistenteils die viel einfachere Gleichung (4a) benutzt.

In den folgenden Tabellen 2 bis 10 sind die Ergebnisse der ausgeführten Geschwindigkeitsmessungen und der an ihnen vorgenommenen Berechnungen systematisch zusammengestellt worden. Die einzelnen Kolonnen dieser Tabellen haben folgende Bedeutung: Kolonne 1 gibt unter t die beobachteten Zeiten der Reaktion; Kolonne 2 unter ΔT den Zuwachs des Säuretiters der Lösung; Kolonne 3 unter x' die hieraus berechnete relative Konzentration des gebildeten Bromwasserstoffs; Kolonne 4 unter $\frac{k_{1/2}}{\sqrt{a}} \cdot 10^5$ die nach Gleichung (4a) berechneten Geschwindigkeitskoeffizienten; Kolonne 5 unter $t_{corr} = t - c$ und $\frac{k_{1/2}}{\sqrt{a}} \cdot 10^5$ dieselben Geschwindigkeitskoeffizienten nach Gleichung (4a) unter Berücksichtigung der Zeitkorrektur; schliesslich Kolonne 6 unter $\left(\frac{k'_{1/2}}{\sqrt{a}} \cdot 10^5\right)$ die betreffenden Geschwindigkeitskoeffizienten, berechnet nach der Integralgleichung (5). Am Kopfe der Kolonnen wurde unter a die Molarkonzentration der α-Brompropionsäure angegeben.

Tabelle 2. $a = 0·40$. $t = 90°$.

t	ΔT	x'	$\frac{k_{1/2}}{\sqrt{a}} \cdot 10^5$	$\frac{k_{1/2}}{\sqrt{a}} \cdot 10^5$ $t_{corr} = t - 6$
19	1·99	0·0904	100	146
44	3·62	0·1644	111	129
65	4·28	0·1943	99	109
94	6·05	0·2747	122	130
137	7·70	0·3495	128	134
194	9·39	0·4263	131	135
291	11·74	0·5330	136	139
391	13·51	0·6132	138	140
495	15·11	0·6860	143	144
∞	22·03	1·0	—	134

$k_{1/2} = 0·00134$. $\sqrt{0·4} = 0·000847$.
$t_{1/2} = 233·4$ Min.

Tabelle 3. $a = 0·40$. $t = 90°$.

t	ΔT	x'	$\frac{k_{1/2}}{\sqrt{a}} \cdot 10^5$	$\frac{k_{1/2}}{\sqrt{a}} \cdot 10^5$ $t_{corr} = t - 7$	$\frac{k'_{1/2}}{\sqrt{a}} \cdot 10^5$
22	2·12	0·0958	(94)	138	—
45	3·61	0·1631	(108)	128	121
75	5·13	0·2318	116	128	125
105	6·41	0·2897	120	129	127
125	7·15	0·3230	123	130	129
145	7·85	0·3547	125	131	134
192	8·89	0·4017	118	122	121
227	10·19	0·4603	130	134	134
319	11·94	0·5395	128	131	130
450	14·40	0·6507	138	140	140
597	16·15	0·7297	138	140	140
710	17·18	0·7762	141	142	142
924	18·67	0·8435	142	144	144
∞	22·13	1·0	129	134	132

$k_{1/2} = 0·00134$. $\sqrt{0·4} = 0·000847$.
$t_{1/2} = 233·4$ Min.

Tabelle 4. $a = 0·20$. $t = 90°$.

t	ΔT	x'	$\frac{k_{1/2}}{\sqrt{a}} \cdot 10^5$	$\frac{k_{1/2}}{\sqrt{a}} \cdot 10^5$ $t_{corr} = t - 4$	$\frac{k'_{1/2}}{\sqrt{a}} \cdot 10^5$
16	2·21	0·1043	(149)	199	—
29	3·63	0·1718	181	210	(221)
41	4·50	0·2130	183	203	205
57	5·60	0·2653	191	206	207
73	6·40	0·3032	188	199	198
88	7·29	0·3453	196	206	207
107	8·11	0·3843	196	203	204
148	9·64	0·4569	197	202	202
216	11·59	0·5494	196	199	199
266	12·94	0·6135	203	206	206
325	13·96	0·6619	199	202	202
383	15·01	0·7117	203	205	205
471	16·14	0·7658	204	205	206
∞	21·08	1·0	195	203	204

$k_{1/2} = 0·002035$. $\sqrt{0·2} = 0·000910$.
$t_{1/2} = 165·1$ Min.

Tabelle 5. $a = 0·20$. $t = 90°$.

t	ΔT	x'	$\frac{k_{1/2}}{\sqrt{a}} \cdot 10^5$	$\frac{k_{1/2}}{\sqrt{a}} \cdot 10^5$ $t_{corr} = t - 4$	$\frac{k'_{1/2}}{\sqrt{a}} \cdot 10^5$
21	2·70	0·1281	158	195	—
40	4·26	0·2022	172	191	189
59	5·49	0·2606	180	193	191
75	6·47	0·3071	186	197	198
95	7·41	0·3518	187	196	196
118	8·48	0·4025	194	200	201
141	9·32	0·4424	193	199	200
180	10·55	0·5008	194	198	198
243	12·27	0·5824	197	201	201
328	14·02	0·6655	192	194	194
414	15·28	0·7251	198	200	200
525	16·62	0·7889	200	201	202
717	18·25	0·8664	204	206	206
797	18·51	0·8786	195	196	196
∞	21·07	1·0	—	198	198

$k_{1/2} = 0·00198$. $\sqrt{0·2} = 0·000885$.
$t_{1/2} = 165·1$ Min.

Tabelle 6. $a = 0{\cdot}10$. $t = 90^{\circ}$.

t	ΔT	x'	$\frac{k_{1/2}}{\sqrt{a}} \cdot 10^5$	$\frac{k_{1/2}}{\sqrt{a}} \cdot 10^5$ $t_{corr} = t - 2{\cdot}5$	$\frac{k'_{1/2}}{\sqrt{a}} \cdot 10^5$
18	1·67	0·1582	258	299	—
34	2·57	0·2435	277	299	299
52	3·37	0·3194	290	305	313
71	4·07	0·3858	297	307	310
84	4·41	0·4179	292	301	301
98	4·83	0·4577	298	306	307
130	5·57	0·5279	299	305	306
177	6·40	0·6066	297	302	302
274	7·56	0·7164	289	292	291
366	8·37	0·7932	291	293	293
417	8·74	0·8283	296	298	298
502	9·10	0·8624	286	288	288
732	9·87	0·9354	295	296	296
∞	10·55	1·0	—	299	300

$k_{1/2} = 0{\cdot}00300$. $\sqrt{0{\cdot}1} = 0{\cdot}000952$.

$t_{1/2} = 116{\cdot}8$ Min.

Tabelle 7. $a = 0{\cdot}05$. $t = 90^{\circ}$.

t	ΔT	x'	$\frac{k_{1/2}}{\sqrt{a}} \cdot 10^5$	$\frac{k_{1/2}}{\sqrt{a}} \cdot 10^5$ $t_{corr} = t - 2{\cdot}5$	$\frac{k'_{1/2}}{\sqrt{a}} \cdot 10^5$
15	2·38	0·1705	(348)	418	—
26	3·70	0·2651	421	466	(520)
38	4·64	0·3324	418	448	464
55	5·83	0·4177	444	465	480
76	6·91	0·4950	448	464	473
97	7·64	0·5473	433	449	449
120	8·43	0·6039	433	441	446
159	9·31	0·6668	414	421	421
219	10·47	0·7499	411	416	416
293	11·37	0·8143	395	402	398
∞	13·96	1·0	—	439	443

$k_{1/2} = 0{\cdot}00441$. $\sqrt{0{\cdot}05} = 0{\cdot}000986$.

$t_{1/2} = 82{\cdot}54$ Min.

Tabelle 8. $a = 0{\cdot}025$. $t = 90^{\circ}$.

t	ΔT	x'	$\frac{k_{1/2}}{\sqrt{a}} \cdot 10^5$	$\frac{k_{1/2}}{\sqrt{a}} \cdot 10^5$ $t_{corr} = t - 2{\cdot}0$	$\frac{k'_{1/2}}{\sqrt{a}} \cdot 10^5$
15	1·57	0·2227	541	625	—
25	2·37	0·3361	658	715	834
38	2·98	0·4227	660	697	737
55	3·59	0·5093	656	681	699
76	4·15	0·5886	647	664	673
96	4·58	0·6482	641	654	659
119	4·95	0·7021	632	643	645
159	5·37	0·7617	594	601	599
219	5·86	0·8312	571	576	573
292	6·20	0·8794	535	539	535
∞	7·05	1·0	—	639	661

$k_{1/2} = 0{\cdot}00650$. $\sqrt{0{\cdot}025} = 0{\cdot}001028$.

$t_{1/2} = 58{\cdot}35$ Min.

Tabelle 9. $a = 0{\cdot}025$. $t = 90^{\circ}$.

t	ΔT	x'	$\frac{k_{1/2}}{\sqrt{a}} \cdot 10^5$	$\frac{k_{1/2}}{\sqrt{a}} \cdot 10^5$ $t_{corr} = t - 2$	$\frac{k'_{1/2}}{\sqrt{a}} \cdot 10^5$
10	1·14	0·1619	(479)	599	—
20	1·94	0·2755	577	641	678
32	2·64	0·3750	623	664	690
43	3·06	0·4346	613	643	655
60	3·66	0·5199	629	651	660
80	4·17	0·5923	622	638	644
117	4·88	0·6931	621	632	629
159	5·36	0·7614	593	600	600
208	5·85	0·8310	601	607	607
∞	7·04	1·0	—	645	632

$k_{1/2} = 0{\cdot}006385$. $\sqrt{0{\cdot}025} = 0{\cdot}001009$.

$t_{1/2} = 58{\cdot}35$ Min.

Tabelle 10. $a = 0{\cdot}025$. $t = 90^\circ$.

t	ΔT	x'	$\frac{k_{1/2}}{\sqrt{a}} \cdot 10^5$
19	3·76	0·2738	603
44	6·47	0·4712	703
65	7·81	0·5689	702
94	9·01	0·6561	673
137	10·36	0·7544	670
194	11·48	0·8360	658
268	12·39	0·9022	656
∞	13·73	1·0	666

$$k_{1/2} = 0{\cdot}00666\,\sqrt{0{\cdot}025} = 0{\cdot}001053$$

Aus den Zahlen der letzten Kolonnen der Tabellen 2 bis 10 ersieht man, dass in einzelnen Versuchsreihen die Zahlenwerte der Geschwindigkeitskonstante $\left(\frac{k_{1/2}}{\sqrt{a}}\right)$ eine befriedigende Konstanz aufweisen. Sie zeigen nämlich keinen ausgesprochenen Gang und oscillieren unregelmässig um deren Mittelwerte. Etwas weniger befriedigend war die Konstanz dieser Werte für die verdünnteste Lösung ($a = 0{\cdot}025$ mol.). In diesem Falle verlief aber die studierte Reaktion sehr schnell, wodurch die Genauigkeit der Messungen stark beeinträchtigt wurde. Auch war der Gesamtunterschied des Titers (ΔT_∞) bedeutend kleiner, als in den vorherigen Versuchsreihen, was ebenfalls eine Vergrösserung der Beobachtungsfehler bedingte.

Eine Zusammenstellung der Mittelwerte der Geschwindigkeitskonstante gibt Tabelle 11.

Tabelle 11.

Tabelle	a	$\frac{k'_{1/2}}{\sqrt{a}} \cdot 10^5$	$\frac{k'_{1/2}}{\sqrt{a}} \cdot 10^5$	Mittelwert	$k_{1/2} \cdot 10^6$	Mittelwert $k_{1/2} \cdot 10^6$
2	0·40	134	—	134	847	844
3	0·40	134	132	133	841	
4	0·20	203	204	203·5	910	897
5	0·20	198	198	198	885	
6	0·10	299	300	300	952	95 2
7	0·05	439	443	441	986	986
8	0·025	639	661	650	1028	1030
9	0·025	645	632	638·5	1009	
10	0·025	666	—	666	1053	
				Mittelwert	945	**942**

Aus derselben ist zu entnehmen, dass die Zahlenwerte der Geschwindigkeitskonstante $k_{1/2}$ mit steigender Verdünnung des Reaktions-

substrats stetig zunehmen, und zwar von $k_{1/2} = 0{\cdot}000844$ für $a = 0{\cdot}4$ bis zu $0{\cdot}001030$ für $a = 0{\cdot}025$. Indem also die Anfangskonzentration des Reaktionssubstrats von 1 zu $^1/_{16}$ abnimmt, steigt die Geschwindigkeitskonstante des Vorgangs im Verhältnis von 1:1·22, also um etwa 22%. Diese Steigerung der Geschwindigkeit ist gewiss auf die Steigerung der elektrolytischen Dissoziation der α-Brompropionsäure in ihren wässerigen Lösungen zurückzuführen.

Auf Grund dieser Ergebnisse darf man behaupten, dass die Geschwindigkeitsgleichung (3) den zeitlichen Verlauf der hydrolytischen Spaltung der α-Brompropionsäure ziemlich genau wiedergibt.

6. Die reduzierte Reaktionskurve.

In seiner ausführlichen Abhandlung über die „Systematik und Kinetik autokatalytischer Reaktionen"[1]) hatte der eine von uns beiden unter anderem auch den Begriff der reduzierten Reaktionszeiten behandelt. Es werden nämlich als reduzierte Reaktionszeiten θ die Quotienten der beobachteten Reaktionszeiten t_n durch die Zeit der halben Umwandlung des Reaktionssubstrats $t_{1/2}$ (die Halbwertszeit der radioaktiven Umwandlungen) aufgefasst, also

$$\theta = \frac{t_n}{t_{1/2}}.$$

Nun sind die Reaktionszeiten der chemischen Umwandlungen im allgemeinen Funktionen der Anfangskonzentration (a) des Reaktionssubstrats und der betreffenden Geschwindigkeitskonstante (k), wie auch des jeweiligen Umwandlungsbetrages (x') des Reaktionssubstrats, also

$$t_n = f(a, k)\,\varphi(x'). \tag{8}$$

Dementsprechend ergibt sich für die reduzierten Zeiten θ der Ausdruck

$$\theta = \frac{t_n}{t_{1/2}} = \frac{f(a, k) \cdot \varphi(x')}{f(a, k) \cdot \varphi(x'_{1/2})} = \frac{\varphi(x')}{\varphi(0{\cdot}5)}, \tag{9}$$

in dem die Anfangskonzentration des Reaktionssubstrats (a) nicht mehr vorkommt.

Hieraus folgt, dass, wenn der zeitliche Verlauf einer untersuchten Reaktion graphisch in einem rechtwinkligen Koordinatensystem dargestellt wird, dessen Abszissen die relativen Zeiten (θ) und Ordinaten die relativen Konzentrationen (x') bilden, so muss für alle möglichen

---

1) Jan Zawidzki, Bull. Acad. Sciences Cracoviec A. **1916**, 356.

Anfangskonzentrationen (a) des Reaktionssubstrats eine einzige Reaktionskurve resultieren.

Aus der Integralgleichung (4a) ergibt sich für die Halbwertszeit unserer Reaktion der Ausdruck

$$t_{1/2} = \frac{\sqrt{a}}{k_{1/2}}\left\{2{\cdot}302 \log \frac{1+\sqrt{0{\cdot}5}}{1-\sqrt{0{\cdot}5}} - 2\sqrt{0{\cdot}5}\right\} = 0{\cdot}3478\,\frac{\sqrt{a}}{k_{1/2}}. \qquad (10)$$

Nimmt man als Mittelwert der Geschwindigkeitskonstante $k_{1/2} = 0{\cdot}000942$ an, so folgt

$$t_{1/2} = \frac{0{\cdot}3478}{0{\cdot}000942}\sqrt{a} = 369{\cdot}2\sqrt{a} \qquad (11)$$

und hiermit

$$\theta = \frac{t_n}{369{\cdot}2}\sqrt{a}. \qquad (12)$$

Auf diese Weise haben wir die reduzierten Reaktionszeiten für fünf Versuchsreihen (Tabelle 3, 5, 6, 7 und 9) berechnet und die erhaltenen Zahlenwerte nebst den zugehörigen x'-Werten in der Tabelle 12 zusammengestellt.

Tabelle 12.

Tabelle 3		Tabelle 5		Tabelle 6		Tabelle 7		Tabelle 9	
$a = 0{\cdot}40$		$a = 0{\cdot}20$		$a = 1{\cdot}0$		$a = 0{\cdot}05$		$a = 0{\cdot}025$	
θ	x'	θ	x'	θ	x'	θ	x'	θ	x'
0·0643	0·0950	0·1029	0·1281	0·1284	0·1582	0·1515	0·1705	0·1371	0·1619
0·1629	0·1631	0·2180	0·2022	0·2655	0·2435	0·2847	0·2651	0·3084	0·2755
0·2914	0·2318	0·3332	0·2606	0·4195	0·3194	0·4300	0·3324	0·5140	0·3750
0·4199	0·2897	0·4300	0·3071	0·5821	0·3858	0·6360	0·4177	0·7026	0·4346
0·5056	0·3230	0·5511	0·3518	0·6934	0·4179	0·8904	0·4950	0·9938	0·5199
0·5913	0·3597	0·6904	0·4025	0·8132	0·4577	1·145	0·5473	1·337	0·5923
0·7927	0·4017	0·8296	0·4424	1·087	0·5279	1·423	0·6039	1·971	0·6931
0·9426	0·4603	1·066	0·5008	1·489	0·6066	1·895	0·6668	2·690	0·7614
1·337	0·5395	1·447	0·5824	2·320	0.7164	2·623	0·7499	3·530	0·8310
1·898	0·6507	1·962	0·6655	3·108	0·7932	3·519	0·8143	—	—
2·528	0·7297	2·483	0·7251	3·544	0·8283	—	—	—	—
3·012	0·7762	3·155	0·7889	4·272	0·8624	—	—	—	—
3·929	0·8435	4·318	0·8664	6·240	0·9354	—	—	—	—
—	—	4·803	0·8786	—	—	—	—	—	—

Die zusammengehörigen Zahlenwerte von θ und x' der Tabelle 12 wurden nun in ein rechtwinkliges Koordinatensystem aufgetragen, in das man die theoretische Reaktionskurve für $k_{1/2} = 0{\cdot}000942$ aufzeichnete. Wie aus der Fig. 4 zu ersehen ist, fallen die beobachteten

Punkte nicht genau in die Reaktionskurve, sondern scharen sich um dieselbe ziemlich unregelmässig, was darauf hindeutet, dass die Geschwindigkeitsgleichung (3) den zeitlichen Verlauf des studierten Vorgangs nur in groben Umrissen wiedergibt.

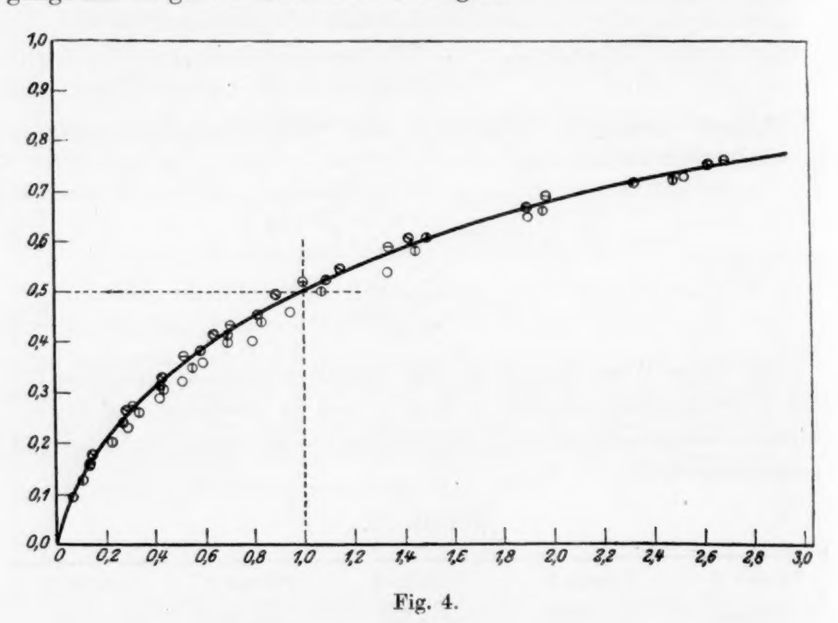


Fig. 4.

7. Argentometrische Geschwindigkeitsmessungen.

Bror Holmberg [1]) hatte seinerzeit die Geschwindigkeit der hydrolytischen Zersetzung der *l*-Brombernsteinsäure in wässerigen Lösungen bei der Temperatur von 25° zugleich nach der acidimetrischen und argentometrischen Methode verfolgt und ist zu dem Schluss gekommen, dass die Bromionenabspaltung der Bromwasserstoffbildung vorauseilt. Um sich zu überzeugen, ob dieselbe Erscheinung auch bei der hydrolytischen Zersetzung der α-Brompropionsäure stattfindet, haben wir zwei Versuchsreihen nach der argentometrischen Methode ausgeführt, in denen die Konzentration der sich bildenden Bromionen nach dem Volhardschen Verfahren bestimmt wurde. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in den folgenden Tabellen 13 und 14 zusammengestellt worden.

[1]) Bror Holmberg, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45**, 1713. 1912.

Tabelle 13.

$a = 0{\cdot}20. \quad t = 90^{\circ}.$

t	ΔT	x'	$\frac{k_{1/2}}{\sqrt{a}} \cdot 10^5$
13	3·74	0·1177	222
26	6·23	0·1961	252
42	8·40	0·2643	257
69	10·50	0·3305	231
111	13·46	0·4236	226
161	15·93	0·5013	217
216	18·50	0·5822	222
295	20·93	0·6586	217
410	23·70	0·7457	218
∞	31·77	1·0	229

$k_{1/2} = 0{\cdot}00229. \quad \sqrt{0{\cdot}2} = 0{\cdot}001024.$

Tabelle 14.

$a = 0{\cdot}10. \quad t = 90^{\circ}.$

t	ΔT	x'	$\frac{k_{1/2}}{\sqrt{a}} \cdot 10^5$
13	2·52	0·1577	356
26	4·01	0·2509	378
42	5·35	0·3348	388
69	6·89	0·4311	376
111	8·55	0·5351	360
161	9·82	0·6145	337
216	10·90	0·6821	323
295	12·06	0·7546	311
410	13·17	0·8241	296
∞	15·88	1·0	347

$k_{1/2} = 0{\cdot}00347. \quad \sqrt{0{\cdot}1} = 0{\cdot}001097.$

Die argentometrischen Bestimmungen ergaben für die Geschwindigkeitskonstante:

$$a = 0{\cdot}2 \qquad a = 0{\cdot}10$$
$$k_{1/2} \cdot 10^6 = 1024 \qquad 1097,$$

also einen Mittelwert von $k_{1/2} = 0{\cdot}001060$, der im Verhältnis zu dem früher erhaltenen ($k_{1/2} = 0{\cdot}000942$) nur etwa 13% grösser ausgefallen war. Da aber die argentometrischen Messungen im allgemeinen weniger genau als die acidimetrischen waren, so darf man beide Zahlenwerte der Geschwindigkeitskonstante als übereinstimmend auffassen. Demnach scheint es keinem Zweifel zu unterliegen, dass das Bromion von der α-Brompropionsäure nur in Gestalt von Bromwasserstoff abgespalten wird[1]).

8. Einfluss der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

In Ergänzung der Versuche mit Lösungen der reinen α-Brompropionsäure wurde noch der Temperaturkoeffizient der Geschwindigkeit dieser Reaktion bestimmt. Zu dem Zwecke haben wir zwei Versuchsreihen mit 0·2 und 0·1 mol. Lösungen der Säure bei der Temperatur von 80° ausgeführt und die Ergebnisse dieser Messungen in den Tabellen 15 und 16 zusammengestellt.

---

[1]) Zu demselben Ergebnis ist auch G. S. Simpson (J. Amer. Chem. Soc. 40, 674. 1918) beim Studium der Geschwindigkeit der hydrolytischen Zersetzung des Natrium-α-bromopropionats gekommen.

Tabelle 15.

$a = 0{\cdot}20. \quad t = 80^{\circ}.$

t	ΔT	x'	$\frac{k_{1/2}}{\sqrt{a}} \cdot 10^6$	$\frac{k'_{1/2}}{\sqrt{a}} \cdot 10^6$
74	3·23	0·1436	(536)	—
143	5·06	0·2251	582	618
208	6·51	0·2896	606	647
288	7·86	0·3495	603	628
369	9·08	0·4038	624	644
416	9·67	0·4300	620	640
555	11·28	0·5016	630	645
739	13·34	0·5924	676	691
893	14·16	0·6296	642	652
∞	22·49	1·0	623	645

$k_{1/2} = 0{\cdot}000623. \quad \sqrt{0{\cdot}2} = 0{\cdot}000279.$

$k'_{1/2} = 0{\cdot}000645. \quad \sqrt{0{\cdot}2} = 0{\cdot}000288.$

Mittelwert $k_{1/2} = 0{\cdot}000284.$

Tabelle 16.

$a = 0{\cdot}10. \quad t = 80^{\circ}.$

t	ΔT	x'	$\frac{k_{1/2}}{\sqrt{a}} \cdot 10^6$	$\frac{k'_{1/2}}{\sqrt{a}} \cdot 10^6$
23	0·89	0·0840	(731)	—
74	2·14	0·2018	930	1020
143	3·34	0·3151	1028	1081
288	4·90	0·4623	1033	1059
369	5·58	0·5264	1049	1068
416	5·84	0·5509	1023	1041
554	6·69	0·6311	1041	1054
734	7·47	0·7047	1035	1046
888	8·02	0·7567	1041	1048
∞	10·60	1·0	1022	1052

$k_{1/2} = 0{\cdot}001022. \quad \sqrt{0{\cdot}1} = 0{\cdot}000323.$

$k'_{1/2} = 0{\cdot}001052. \quad \sqrt{0{\cdot}1} = 0{\cdot}000333.$

Mittelwert $k_{1/2} = 0{\cdot}000306.$

Aus diesen Messungen ergibt sich für die Geschwindigkeitskonstante

$$a = 0{\cdot}20 \qquad 0{\cdot}10$$
$$k_{1/2} = 0{\cdot}000288 \qquad 0{\cdot}000328,$$

also als Mittelwert $k_{1/2} = 0{\cdot}000306$, also ein Zahlenwert, der mit demjenigen von $k_{1/2} = 0{\cdot}000302$ sehr gut übereinstimmt, den wir aus den SENTERschen[1]) Messungen bei 80° berechnet haben.

Nun haben wir früher für die Temperatur von 90° für dieselben 0·20 und 0·10 mol. Lösungen als Mittelwert der Geschwindigkeitskonstante $k_{1/2} = 0{\cdot}000916$ erhalten. Aus diesen beiden Zahlen ergibt sich dann der VAN 'T HOFFsche thermische Koeffizient der Reaktionsgeschwindigkeit:

$$\tau = \frac{k_{t+10}}{k_t} = \frac{0{\cdot}000916}{0{\cdot}000306} = 2{\cdot}99,$$

also ein normaler Wert.

9. Prüfung der Konsequenzen der Geschwindigkeitsgleichung.

Sollte die von uns abgeleitete Geschwindigkeitsgleichung (3) das wahre Zeitgesetz der studierten Reaktion darstellen, so müssten auch alle Folgerungen, die sich aus jener Gleichung direkt ableiten lassen, durch die Erfahrung bestätigt werden. Nun ergibt sich aus dieser Ge-

[1]) G. SENTER, J. Chem. Soc. London **95**, 1827. 1909.

schwindigkeitsgleichung (3), dass eins von den beiden Produkten der Reaktion, vermutlich der Bromwasserstoff, einen hemmenden Einfluss auf ihren zeitlichen Verlauf ausüben muss. Zur experimentellen Prüfung dieser Folgerung haben wir eine Reihe von Versuchen angestellt, vor allem über den Einfluss der Zusätze der Bromwasserstoffsäure auf die Geschwindigkeit der hydrolytischen Spaltung der α-Brompropionsäure.

a) Einfluss des Bromwasserstoffs auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

Setzt man voraus, dass der im Nenner der rechten Seite der Geschwindigkeitsgleichung

$$\frac{dx}{dt} = k_{1/2} \cdot \frac{(a-x)}{\sqrt{x}} \qquad (2)$$

auftretende Wert von x die Konzentration des während der Reaktion gebildeten Bromwasserstoffs darstellt und sei vom Anfang an der α-Brompropionsäure von der Konzentration a freie Bromwasserstoffsäure von der Konzentration b zugesetzt, so muss obige Differentialgleichung (2) die Gestalt

$$\frac{dx}{dt} = k_{1/2} \cdot \frac{(a-x)}{\sqrt{b+x}} \qquad (15)$$

annehmen. Ihre Ordnung bleibt also unverändert. Werden also Geschwindigkeitsmessungen mit Lösungen der α-Brompropionsäure mit den Anfangskonzentrationen $a_1, a_2, a_3 \ldots$ ausgeführt, denen von vornherein Bromwasserstoffsäure von äquivalenten Konzentrationen $b_1, b_2, b_3 \ldots$ zugesetzt wurde, so muss sich aus diesen Messungen für die betreffende Geschwindigkeitsgleichung die halbe positive Ordnung ergeben. Dies ist auch tatsächlich der Fall, wie aus den Zahlendaten der Tabelle 17 zu entnehmen ist.

Tabelle 17.

Tab.	a	b	$x' = 0.40$		$x' = 0.45$		$x' = 0.50$		$x' = 0.55$		$x' = 0.60$	
			t	$\frac{t}{\sqrt{a}}$	t	$\frac{t}{\sqrt{a}}$	t	$\frac{t}{\sqrt{a}}$	t	$\frac{t}{\sqrt{a}}$	t	$\frac{t}{\sqrt{a}}$
19	0.05	0.05	131	586	158	707	188	841	226	1010	272	1216
22	0.10	0.10	204	645	230	727	263	832	302	955	352	1113
27	0.20	0.20	238	532	279	624	326	729	378	845	438	979
			Mittelwert	584	—	686	—	801	—	937	—	1103

Wie man sieht, bleiben die Zahlenwerte für den Quotienten $\frac{t}{\sqrt{a}}$, der das kinetische Kennzeichen der Geschwindigkeitsgleichungen halber positiver Ordnung darstellt, ziemlich konstant.

Weiter folgt aus der Gleichung (15), dass für den Anfangspunkt der Reaktion, d. h. für $x=0$

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)_{x=0} = k_{1/2} \cdot \frac{a}{\sqrt{b}} \tag{16}$$

wird, die Anfangsgeschwindigkeit also einen endlichen und nicht einen unendlich grossen Wert hat. Auch diese Forderung ist erfüllt, wie ein Blick auf den Verlauf der in der Fig. 5 abgebildeten Reaktionskurven beweist.

Zur Veranschaulichung des hemmenden Einflusses, den die steigenden Zusätze des Bromwasserstoffs auf den zeitlichen Verlauf der hydrolytischen Zersetzung der α-Brompropionsäure ausüben, haben wir in der Fig. 6 die Ergebnisse der Geschwindigkeitsmessungen an 0·20 mol. α-Brompropionsäurelösungen, die 0·02, 0·04, 0·10, 0·2 und 0·40 Mole Bromwasserstoff enthielten, graphisch dargestellt.

Um schliesslich diesen hemmenden Einfluss des Bromwasserstoffs rechnerisch zu behandeln, wurde die Geschwindigkeitsgleichung (15) auf relative Konzentration bezogen, zu welchem Zwecke man in derselben $x = ax'$ und $b = a\beta$ setzte. Infolgedessen erhielt sie die Gestalt:

$$\frac{dx'}{dt} = \frac{k_{1/2}}{\sqrt{a}} \cdot \frac{(1-x')}{\sqrt{(\beta + x')}} \tag{17}$$

und ihr bestimmtes Integral lautete:

$$\frac{k_{1/2}}{\sqrt{a}} = \frac{1}{t}\left\{\sqrt{1+\beta} \cdot \ln \frac{(\sqrt{1+\beta}-\sqrt{\beta})\cdot(\sqrt{1+\beta}+\sqrt{\beta+x'})}{(\sqrt{1+\beta}+\sqrt{\beta})\cdot(\sqrt{1+\beta}-\sqrt{\beta+x'})} - 2\left(\sqrt{\beta+x'}-\sqrt{\beta}\right)\right\}, \tag{18}$$

wenn für $t=0$ auch $x'=0$ gesetzt wurde.

Zur Prüfung der Gültigkeit dieser letzten Gleichung wurden etwa elf Versuchsreihen mit Lösungen von verschiedener Anfangskonzentration der α-Brompropionsäure und Bromwasserstoffsäure ausgeführt, und deren Ergebnisse in den folgenden Tabellen 18 bis 28 systematisch zusammengestellt.

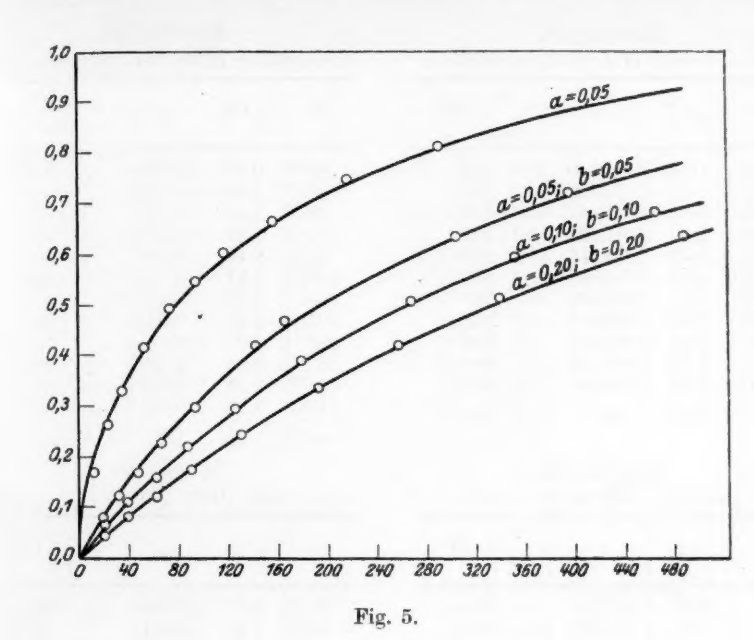

1,0
0,9
0,8
0,7
0,6
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
0,0
0
40
80
120
160
200
240
280
320
360
400
440
480
a=0,05
a=0,05; b=0,05
a=0,10; b=0,10
a=0,20; b=0,20

Fig. 5.

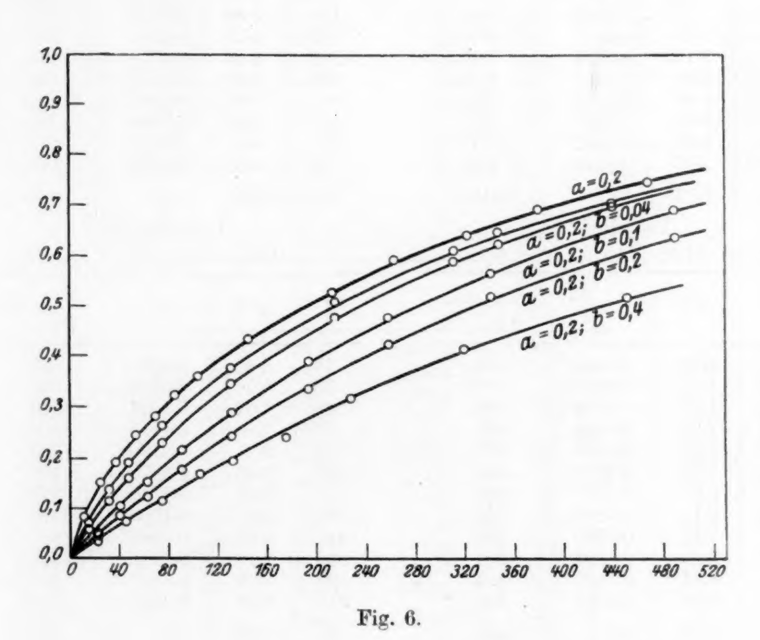

1,0
0,9
0,8
0,7
0,6
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
0,0
0
40
80
120
160
200
240
280
320
360
400
440
480
520
a=0,2
a=0,2; b=0,04
a=0,2; b=0,1
a=0,2; b=0,2
a=0,2; b=0,4

Fig. 6.

Tabelle 18.

$a = 0{\cdot}05$; $HBr = b = 0{\cdot}025$.

t	ΔT	x'	$\frac{k_{1/2}}{\sqrt{a}}\cdot 10^5$
15	0·53	0·0640	342
32	1·21	0·1462	373
48	1·81	0·2186	405
78	2·67	0·3225	407
114	3·43	0·4143	397
192	4·76	0·5749	403
299	5·85	0·7066	389
444	6·64	0·8021	362
544	7·04	0·8504	354
592	7·22	0·8720	354
845	7·58	0·9156	(309)
∞	8·28	1·0	379

Tabelle 19.

$a = 0{\cdot}05$; $HBr = 0{\cdot}05$. $t = 90^\circ$.

t	ΔT	x'	$\frac{k_{1/2}}{\sqrt{a}}\cdot 10^5$
20	0·69	0·0834	444
33	1·04	0·1257	419
48	1·41	0·1705	400
67	1·89	0·2286	411
94	2·46	0·2975	406
143	3·47	0·4196	418
166	3·87	0·4679	425
304	5·22	0·6313	380
385	5·97	0·7219	394
483	6·52	0·7883	391
698	7·19	0·8694	364
748	7.31	0·8839	361
∞	8·27	1·0	401

Tabelle 20.

$a = 0{\cdot}05$; $HBr = b = 0{\cdot}10$.

t	ΔT	x'	$\frac{k_{1/2}}{\sqrt{a}}\cdot 10^5$
20	0·59	0·0714	507
33	0·85	0·1028	461
48	1·20	0·1451	458
67	1·40	0·1692	388
114	1·97	0·2382	345
143	2·68	0·3241	399
176	3·13	0·3784	398
304	4·65	0·5623	413
385	5·30	0·6409	408
482	6·03	0·7291	422
698	6·89	0·8332	407
748	7·07	0·8549	414
∞	8·27	1·0	418

Tabelle 21.

$a = 0{\cdot}10$; $HBr = 0{\cdot}05$. $t = 90^\circ$.

t	ΔT	x'	$\frac{k_{1/2}}{\sqrt{a}}\cdot 10^5$
21	0·82	0·0780	285
40	1·49	0·1415	289
63	2·18	0·2074	287
88	2·89	0·2750	292
127	3·80	0·3616	293
180	4·78	0·4547	290
269	6·03	0·5737	286
352	6·89	0·6555	283
465	7·85	0·7469	285
565	8·39	0·7984	282
701	8·90	0·8468	272
872	9·39	0·8935	265
∞	10·51	1·0	284

Tabelle 22.

$a = 0{\cdot}10$; $HBr = b = 0{\cdot}10$.

t	ΔT	x'	$\frac{k_{1/2}}{\sqrt{a}}\cdot 10^5$
21	0·70	0·0666	334
40	1·19	0·1132	300
63	1·67	0·1589	282
88	2·36	0·2246	305
127	3.12	0·2969	297
180	4·11	0·3910	303
269	5·34	0·5081	295
352	6·29	0·5985	298
465	7·21	0·6860	292
575	7·94	0·7554	291
701	8·54	0·8127	293
872	9·16	0·8716	291
∞	10·51	1·0	298

Tabelle 23.

$a = 0{\cdot}10$; $b = 0{\cdot}20$. $t = 90^\circ$.

t	ΔT	x'	$\frac{k_{1/2}}{\sqrt{a}}\cdot 10^5$
15	0·40	0·0379	358
32	0·76	0·0720	332
48	1·07	0·1014	317
78	1·60	0·1517	301
114	2·31	0·2190	309
146	2·83	0·2670	306
192	3·53	0·3346	312
298	4·86	0·4606	310
444	6·32	0·5989	313
544	7·16	0·6785	321
592	7·33	0·6947	312
845	8·25	0·7820	281
∞	10·55	1·0	314

Tabelle 24.
$a = 0{\cdot}20$; $HBr = b = 0{\cdot}020$.

t	ΔT	x'	$\frac{k_{1/2}}{\sqrt{a}} \cdot 10^5$
15	0·77	0·0700	177
31	1·49	0·1355	192
47	2·08	0·1892	196
75	2·88	0·2621	194
130	4·13	0·3758	196
214	5·58	0·5076	200
311	6·71	0·6103	199
347	7·09	0·6449	201
439	7·85	0·7142	202
558	8·59	0·7814	204
727	9·35	0·8506	206
755	9·45	0·8596	206
∞	10·99	1·0	200

Tabelle 25.
$a = 0{\cdot}20$; $HBr = 0{\cdot}04$. $t = 90^\circ$.

t	ΔT	x'	$\frac{k_{1/2}}{\sqrt{a}} \cdot 10^5$
15	0·64	0·0582	189
31	1·25	0·1137	204
47	1·74	0·1582	193
75	2·52	0·2293	195
130	3·80	0·3457	201
214	5·24	0·4768	204
311	6·45	0·5868	205
347	6·84	0·6223	207
439	7·66	0·6968	210
558	8·42	0·7660	193
755	9·31	0·8468	212
∞	10·99	1·0	201

Tabelle 26.
$a = 0{\cdot}20$; $HBr = b = 0{\cdot}10$.

t	ΔT	x'	$\frac{k_{1/2}}{\sqrt{a}} \cdot 10^5$
21	0·52	0·0496	178
40	1·07	0·1021	200
62	1·59	0·1517	201
91	2·26	0·2157	209
131	3·03	0·2892	210
193	4·12	0·3931	217
258	5·02	0·4790	215
340	5·92	0·5649	220
488	7·25	0·6918	227
644	8·21	0·7834	232
879	9·17	0·8752	244
946	9·40	0·8971	250
∞	10·48	1·0	217

Tabelle 27.
$a = 0{\cdot}20$; $HBr = 0{\cdot}20$. $t = 90^\circ$.

t	ΔT	x'	$\frac{k_{1/2}}{\sqrt{a}} \cdot 10^5$
21	0·48	0·0458	228
40	0·89	0·0849	228
62	1·29	0·1231	215
91	1·84	0·1756	220
131	2·55	0·2433	225
193	3·53	0·3369	229
258	4·44	0·4237	235
340	5·43	0·5182	242
488	6·69	0·6384	242
644	7·73	0·7377	247
879	8·70	0·8303	247
946	8·96	0·8551	252
∞	10·48	1·0	234

Tabelle 28. $a = 0{\cdot}20$; $HBr = b = 0{\cdot}40$. $t^\circ = 90^\circ$.

t	ΔT	x'	$\frac{k_{1/2}}{\sqrt{a}} \cdot 10^5$
22	0·34	0·0313	188
45	0·78	0·0718	236
75	1·21	0·1114	221
105	1·80	0·1658	248
132	2·11	0·1943	233
175	2·56	0·2357	221
227	3·43	0·3158	245
319	4·49	0·4133	247
450	5·59	0·5146	242
598	6·84	0·6298	253
710	7·51	0·6913	257
930	8·50	0·7825	258
∞	10·86	1·0	237

Aus obigen Tabellen ist zu ersehen, dass man in allen Versuchsreihen für den Ausdruck $\frac{k_{1/2}}{\sqrt{a}}$ genügend konstante Zahlenwerte bekam, die keinen ausgeprägten Gang zeigen. Zwar weichen diese Zahlenwerte von ihren arithmetischen Mittelwerten etwas stärker ab, als im Falle der Lösungen der reinen α-Brompropionsäure, aber es lässt sich dies darauf zurückführen, dass in diesem Falle auch die Beobachtungsfehler bei den entsprechenden Titerbestimmungen etwas grösser waren.

Eine Zusammenstellung der erhaltenen Mittelwerte für $\frac{k_{1/2}}{\sqrt{a}}$ und für die Geschwindigkeitskonstante $k_{1/2}$ gibt Tabelle 29.

Tabelle 29.

Tabelle	a	b	$\frac{b}{a} = \beta$	$\frac{k_{1/2}}{\sqrt{a}} \cdot 10^5$	$k_{1/2} \cdot 10^6$	$k_{1/2} \cdot 10^6$
18	0·05	0·025	0·5	379	847	
19	0·05	0·05	1·0	401	897	893
20	0·05	0·10	2·0	418	935	
21	0·10	0·05	0·5	284	898	
22	0·10	0·10	1·0	298	942	944
23	0·10	0·20	2·0	314	993	
24	0·20	0·02	0·1	200	894	
25	0·20	0·04	0·2	201	899	
26	0·20	0·10	0·5	217	970	974
27	0·20	0·20	1·0	234	1047	
28	0·20	0·40	2·0	237	1059	
					944	**937**

Aus dieser Zusammenstellung folgt nun, dass, ebenso wie bei den Lösungen der reinen α-Brompropionsäure, auch in diesem Falle die Zahlenwerte der Geschwindigkeitskonstante mit steigender Anfangskonzentration der α-Brompropionsäure stetig wachsen (bis zu 9%). Auch bei konstanter Anfangskonzentration der α-Brompropionsäure nehmen sie etwas zu mit steigenden Zusätzen der Bromwasserstoffsäure.

Als Gesamtmittelwert der Geschwindigkeitskonstante haben wir bekommen $k_{1/2} = 0{\cdot}000937$, also einen Zahlenwert, der mit dem für die Lösungen der freien α-Brompropionsäure ermittelten $k_{1/2} = 0{\cdot}000942$ genau übereinstimmt.

Durch diese Versuchsreihen wurde also quantitativ bewiesen, dass der hemmende Einfluss auf den zeitlichen Verlauf der hydrolytischen Zersetzung der α-Brompropionsäure ausschliesslich von der während der Reaktion gebildeten Bromwasserstoffsäure ausgeübt wird. Nun

ist aber die Bromwasserstoffsäure in verdünnten wässerigen Lösungen fast vollständig in ihre beiden Ionen gespalten. Deshalb wirft sich von selbst die Frage auf, welches von diesen beiden Ionen, das Wasserstoffion oder das Bromion, oder vielleicht beide zusammen, den betreffenden hemmenden Einfluss auf den zeitlichen Verlauf der studierten Reaktion ausüben. Zur Beantwortung dieser Frage wurden weitere Geschwindigkeitsmessungen mit Lösungen der α-Brompropionsäure ausgeführt, denen man verschiedene Mengen der Salpetersäure, des Kaliumbromids und Kaliumnitrats zusetzte.

b) Einfluss der Salpetersäure auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

Sollten nur Wasserstoffionen den hemmenden Einfluss auf die Geschwindigkeit der Zersetzung der α-Brompropionsäure ausüben, dann müsste es gleichgültig sein, in welcher Form man dieselben den untersuchten Lösungen zusetzt. Nun ist Salpetersäure in verdünnten wässerigen Lösungen fast ebenso stark dissoziiert wie die Bromwasserstoffsäure. Es müsste also ihre hemmende Wirkung praktisch gleich derjenigen der Bromwasserstoffsäure sein, also auch der zeitliche Verlauf der studierten Reaktion müsste in Gegenwart von Salpetersäure durch dieselben Geschwindigkeitsgleichungen (17) und (18) ausdrückbar sein.

Zur experimentellen Prüfung dieser Folgerungen haben wir sechs Versuchsreihen mit Zusätzen verschiedener Mengen der Salpetersäure ausgeführt und deren Ergebnisse in den folgenden Tabellen 31 bis 36 zusammengestellt.

Zunächst haben wir auch für diesen Fall die Ordnung der betreffenden Geschwindigkeitsgleichung nach dem früher besprochenen graphischen Verfahren bestimmt und das Ergebnis dieser Bestimmung in Tabelle 30 dargestellt.

Tabelle 30.

Tab.	a	b	$x' = 0{\cdot}40$		$x' = 0{\cdot}45$		$x' = 0{\cdot}50$		$x' = 0{\cdot}55$		$x' = 0{\cdot}60$	
			t	$\frac{t}{\sqrt{a}}$	t	$\frac{t}{\sqrt{a}}$	t	$\frac{t}{\sqrt{a}}$	t	$\frac{t}{\sqrt{a}}$	t	$\frac{t}{\sqrt{a}}$
36	0·20	0·20	230	514	270	604	320	715	380	850	456	1022
32	0·10	0·10	186	588	218	689	256	809	301	952	352	1113
31	0·05	0·05	135	604	161	720	192	859	226	1010	264	1180
Mittelwert				568	—	671	—	794	—	937	—	1105

Wie man sieht, bleibt auch in Gegenwart der Salpetersäure der Zahlenwert des charakteristischen Quotienten $\frac{t}{\sqrt{a}}$ ziemlich konstant, woraus sich ergibt, dass die betreffende Geschwindigkeitsgleichung von der halben positiven Ordnung sein muss.

Weiter folgen die Tabellen 31 bis 36.

Aus den Zahlendaten der letzten Kolonnen der Tabellen 31 bis 36 ergibt sich, dass für $\frac{k_{1/2}}{\sqrt{a}}$ ziemlich konstante Werte erhalten wurden. Eine Zusammenstellung derselben und der sich aus ihnen ergebenden Geschwindigkeitskoeffizienten bringt Tabelle 37.

Tabelle 31.

$a = 0{\cdot}05$; $HNO_3 = b = 0{\cdot}05$.

t	ΔT	x'	$\frac{k_{1/2}}{\sqrt{a}} \cdot 10^5$
15	0·54	0·0647	439
30	0·93	0·1115	401
50	1·52	0·1823	416
66	1·92	0·2302	417
85	2·40	0·2877	423
123	3·17	0·3801	408
186	4·08	0·4893	404
266	5·06	0·6067	406
362	5·97	0·7158	412
480	6·53	0·7829	387
∞	8·34	1·0	411

Tabelle 32.

$a = 0{\cdot}10$; $HNO_3 = 0{\cdot}10$. $t = 90^\circ$.

t	ΔT	x'	$\frac{k_{1/2}}{\sqrt{a}} \cdot 10^5$
15	0·53	0·0505	(348)
30	0·94	0·0895	314
50	1·45	0·1381	306
66	1·83	0·1743	299
85	2·32	0·2210	312
123	3·06	0·2914	298
186	4·19	0·3990	298
266	5·35	0·5095	303
362	6·44	0·6134	303
480	7·35	0·7000	297
∞	10·50	1·0	303

Tabelle 33.

$a = 0{\cdot}20$; $HNO_3 = b = 0{\cdot}02$.

t	ΔT	x'	$\frac{k_{1/2}}{\sqrt{a}} \cdot 10^5$
15	0·75	0·0682	201
30	1·39	0·1264	193
64	2·54	0·2309	195
94	3·37	0·3063	200
125	4·06	0·3691	200
165	4·84	0·4399	203
236	5·87	0·5335	201
345	7·07	0·6427	202
490	8·21	0·7463	205
557	8·58	0·7800	208
∞	11·00	1·0	201

Tabelle 34.

$a = 0{\cdot}20$; $HNO_3 = 0{\cdot}04$. $t = 90^\circ$.

t	ΔT	x'	$\frac{k_{1/2}}{\sqrt{a}} \cdot 10^5$
15	0·66	0·0600	195
30	1·19	0·1081	192
64	2·24	0·2036	194
94	2·96	0·2691	194
125	3·65	0·3318	196
165	4·45	0·4046	201
236	5·59	0·5082	207
345	6·75	0·6137	203
490	7·96	0·7236	206
557	8·34	0·7582	205
∞	11·00	1·0	199

Tabelle 35.

$a = 0·20$; $HNO_3 = b = 0·10$.

t	ΔT	x'	$\frac{k_{1/2}}{\sqrt{a}} \cdot 10^5$
17	0·51	0·0464	202
32	0·97	0·0883	212
47	1·35	0·1229	215
64	1·72	0·1566	202
80	2·11	0.1922	206
102	2·61	0·2376	209
145	3·40	0·3096	207
185	4·21	0·3833	218
268	5·40	0·4917	221
404	6·74	0·6138	215
575	7·96	0·7247	216
813	8·89	0·8095	202
∞	10·98	1·0	210

Tabelle 36.

$a = 0·20$; $HNO_3 = 0·20$. $t = 90°$.

t	ΔT	x'	$\frac{k_{1/2}}{\sqrt{a}} \cdot 10^5$
17	0·44	0·0401	243
32	0·87	0·0794	263
47	1·12	0·1022	235
64	1·42	0·1295	224
80	1·79	0·1633	227
102	2·22	0·2025	230
146	3·02	0·2755	234
185	3·64	0·3321	235
328	5·69	0·5190	251
404	6·10	0·5564	228
576	7·30	0·6659	222
∞	10·96	1·0	235

Tabelle 37.

Tabelle	a	b	$\beta = \frac{b}{a}$	$\frac{k_{1/2}}{\sqrt{a}} \cdot 10^5$	$k_{1/2} \cdot 10^6$
31	0·05	0·05	1·0	411	919
32	0·10	0·10	1·0	303	958
33	0·20	0·02	0·1	201	899
34	0·20	0·04	0·2	199	890
35	0·20	0·10	0·5	210	939
36	0·20	0·20	1·0	235	1051
					943

Beim Betrachten der Zahlenwerte der letzten Kolonne dieser Tabelle erblickt man, dass sich hier dieselbe Erscheinung wiederholt, die bereits bei Lösungen mit Zusätzen der Bromwasserstoffsäure auftrat, dass nämlich mit steigender Anfangskonzentration des Reaktionssubstrats die Geschwindigkeitskonstanten stetig zunehmen (bis um 11·5%). Sonst aber ergibt sich für die Geschwindigkeitskonstante ein Mittelwert von $k_{1/2} = 0·000943$, der mit den früher erhaltenen Mittelwerten (0·000942 und 0·000937) vollkommen übereinstimmt.

Hiermit wurde endgültig bewiesen, dass der hemmende Einfluss auf die Zersetzungsgeschwindigkeit der α-Brompropionsäure nur von den Wasserstoffionen ausgeübt wird.

Um sich aber zu vergewissern, dass die Bromionen auf den zeitlichen Verlauf des studierten Prozesses keinen wesentlichen Einfluss ausüben, haben wir auch mit Zusätzen von Bromkalium eine Reihe von Messungen ausgeführt.

c) Einfluss des KBr und KNO_3 auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

Mit Zusätzen von KBr wurden im ganzen sechs Versuchsreihen ausgeführt, deren Ergebnisse in den Tabellen 39 bis 44 zusammengestellt sind. Aus den Geschwindigkeitsmessungen an Lösungen der α-Brompropionsäure, die äquivalente Mengen von KBr enthielten, wurde nach dem früheren graphischen Verfahren die Ordnung der betreffenden Geschwindigkeitsgleichung bestimmt und das Ergebnis diesbezüglicher Berechnungen in Tabelle 38 wiedergegeben.

Tabelle 38.

Tab.	a	b	$x' = 0.40$		$x' = 0.45$		$x' = 0.50$		$x' = 0.55$		$x' = 0.60$	
			t	$\frac{t}{\sqrt{a}}$	t	$\frac{t}{\sqrt{a}}$	t	$\frac{t}{\sqrt{a}}$	t	$\frac{t}{\sqrt{a}}$	t	$\frac{t}{\sqrt{a}}$
44	0·20	0·20	111	248	134·5	301	163·7	366	198·6	444	243·5	544
42	0·10	0·10	70	221	86	272	105	332	128·5	406	158	500
40	0·05	0·05	46	206	58·2	260	72·3	323	88·5	396	107·2	479
			Mittelwert	225	—	278	—	340	—	415	—	508

Aus dieser Zusammenstellung ist zu ersehen, dass der charakteristische Quotient $\frac{t}{\sqrt{a}}$ ziemlich konstant bleibt, also die betreffende Geschwindigkeitsgleichung ihre Ordnung nicht verändert hat.

Die in den Tabellen 39 bis 44 zusammengestellten Beobachtungen über den zeitlichen Verlauf der studierten Reaktion wurden nach der ursprünglichen Geschwindigkeitsgleichung (4) berechnet, da durch die Gegenwart des Kaliumbromids das Tempo der Reaktion nicht wesent-

Tabelle 39.
$a = 0.05$; $KBr = b = 0.025$.

t	ΔT	x'	$\frac{k_{1/2}}{\sqrt{a}} \cdot 10^5$
12	1·31	0·1570	(381)
23	2·20	0·2637	464
34	2·78	0·3333	478
46	3·30	0·3957	480
62	3·78	0·4532	461
86	4·48	0·5374	469
122	5·28	0·6330	477
192	6·21	0·7446	460
293	6·98	0·8370	437
357	7·31	0·8764	431
∞	8·34	1·0	462

Tabelle 40.
$a = 0.05$; $KBr = 0.05$. $t = 90^\circ$.

t	ΔT	x'	$\frac{k_{1/2}}{\sqrt{a}} \cdot 10^5$
12	1·33	0·1595	(392)
23	2·19	0·2625	466
34	2·82	0·3381	488
46	3·35	0·4016	495
62	3·81	0·4567	470
86	4·53	0·5431	481
122	5·31	0·6366	483
192	6·24	0·7482	466
293	7·01	0·8405	444
357	7·40	0·8872	455
∞	8·34	1·0	468

Tabelle 41.
$a = 0{\cdot}10$; $KBr = b = 0{\cdot}05$.

t	ΔT	x'	$\frac{k_{1/2}}{\sqrt{a}} \cdot 10^5$
18	1·72	0·1633	(268)
32	2·61	0·2478	302
48	3·37	0·3200	312
69	4·13	0·3922	315
103	5·08	0·4825	315
156	6·14	0·5832	309
220	7·07	0·6714	305
290	7·83	0·7437	303
366	8·36	0·7939	292
524	9·18	0·8718	287
∞	10·53	1·0	304

Tabelle 42.
$a = 0{\cdot}10$; $KBr = 0{\cdot}10$. $t = 90^{\circ}$.

t	ΔT	x'	$\frac{k_{1/2}}{\sqrt{a}} \cdot 10^5$
18	1·74	0·1652	(275)
32	2·65	0·2517	311
48	3·38	0·3210	315
69	4·17	0·3960	320
103	5·13	0·4872	321
156	6·19	0·5879	314
220	7·12	0·6763	310
289	7·89	0·7494	311
366	8·42	0·7997	299
524	9·24	0·8776	295
∞	10·53	1·0	311

Tabelle 43.
$a = 0{\cdot}20$; $KBr = b = 0{\cdot}10$.

t	ΔT	x'	$\frac{k_{1/2}}{\sqrt{a}} \cdot 10^5$
19	2·79	0·1327	(183)
35	4·25	0·2022	(168)
54	5·61	0·2669	203
70	6·62	0·3150	210
96	7·83	0·3726	207
134	9·41	0·4477	208
199	11·45	0·5448	209
284	13·45	0·6398	210
425	15·68	0·7459	209
526	16·78	0·7984	207
∞	21·02	1·0	208

Tabelle 44.
$a = 0{\cdot}20$; $KBr = 0{\cdot}20$. $t = 90^{\circ}$.

t	ΔT	x'	$\frac{k_{1/2}}{\sqrt{a}} \cdot 10^5$
19	2·73	0·1300	(176)
35	4·27	0·2032	199
54	5·65	0·2687	206
70	6·62	0·3150	210
96	7·86	0·3740	207
134	9·46	0·4501	211
199	11·46	0·5453	209
284	13·53	0·6437	217
425	15·70	0·7469	209
526	16·79	0·7989	207
∞	21·02	1·0	208

lich verändert wird. Wie man sieht, ergab diese Gleichung in den einzelnen Versuchsreihen für den Geschwindigkeitsfaktor $\frac{k_{1/2}}{\sqrt{a}}$ genügend konstante Zahlenwerte. Eine Zusammenstellung der Mittelwerte dieser Faktoren wie auch der Geschwindigkeitskonstanten gibt folgende Tabelle 45.

Tabelle 45.

Tabelle	a	b	$\beta = \frac{b}{a}$	$\frac{k_{1/2}}{\sqrt{a}} \cdot 10^5$	$k_{1/2} \cdot 10^6$
39	0·05	0·025	0·5	462	1033
40	0·05	0·05	1·0	468	1047
41	0·10	0·05	0·5	304	961
42	0·10	0·10	1·0	311	983
43	0·20	0·10	0·5	208	930
44	0·20	0·20	1·0	208	930
					980

Aus derselben folgt, dass durch Zusatz von Bromkalium die Geschwindigkeitskonstante von 0·000942 auf 0·000980, also um etwa 4% erhöht wurde, was durch die aktivierende Wirkung der Neutralsalze auf Säuren zu erklären ist. Dass dieser geringe beschleunigende Einfluss nicht den Bromionen zuzuschreiben ist, beweisen die Angaben der Tabelle 46, in welcher die Ergebnisse der Geschwindigkeitsmessungen in Gegenwart von Kaliumnitrat zusammengestellt wurden.

Tabelle 46. $a = 0{\cdot}10$. $KNO_3 = b = 0{\cdot}10$. $t = 90°$.

t	ΔT	x'	$\frac{k_{1/2}}{\sqrt{a}} \cdot 10^5$
13	1·48	0·1408	294
25	2·39	0·2274	334
41	3·28	0·3121	351
60	4·02	0·3824	345
87	4·89	0·4652	346
129	5·79	0·5509	330
187	6·79	0·6462	326
254	7·64	0·7269	325
341	8·33	0·7925	312
387	8·65	0·8249	316
∞		1·0	328

$k_{1/2} = 0{\cdot}001037$.

Man erhielt in diesem Falle für die Geschwindigkeitskonstante einen noch etwas grösseren Zahlenwert $k_{1/2} = 0{\cdot}001037$, als in Gegenwart von Kaliumbromid ($k_{1/2} = 0{\cdot}000980$).

Schliesslich geben wir noch eine tabellarische Zusammenstellung der Mittelwerte der Geschwindigkeitskonstanten für Lösungen der reinen α-Brompropionsäure wie auch für deren Lösungen mit Zusätzen von KBr, HBr und HNO_3.

Tabelle 47.

Säure = S		$S + KBr$		$S + HBr$		$S + HNO_3$	
a	$k_{1/2} \cdot 10^6$	$b = a$	$k_{1/2} \cdot 10^6$	$b = a$	$k_{1/2} \cdot 10^6$	$b = a$	$k_{1/2} \cdot 10^6$
0·20	897	0·20	930	0·20	1047	0·20	1051
0·10	952	0·10	983	0·10	942	0·10	958
0·05	986	0·05	1047	0·05	897	0·05	919

Diese Zusammenstellung zeigt nun, dass in Lösungen der reinen α-Brompropionsäure, wie auch der Säure mit Zusätzen äquivalenter Mengen von Kaliumbromid, die Geschwindigkeitskonstanten stetig zu-

nehmen mit wachsender Anfangskonzentration des Reaktionssubstrats, dagegen in Lösungen mit Zusätzen der Bromwasserstoffsäure und der Salpetersäure nehmen sie stetig ab.

d) Einfluss von Kaliumsulfat auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

Zur weiteren Beweisführung der hemmenden Wirkung der Wasserstoffionen auf die Geschwindigkeit der studierten Reaktion haben wir zwei orientierende Versuche mit Zusätzen von Kaliumsulfat ausgeführt, welches Salz bekanntlich als ein Wasserstoffionenpuffer wirkt[1]).

Die untersuchte α-Brompropionsäure ist eine mittelstarke Säure, ihre elektrolytische Dissoziationskonstante beträgt nach WALDENS[2]) Messungen $K = 0{\cdot}108$, dagegen das saure Kaliumsulfat stellt eine wenigstens sechsmal schwächere Säure dar. Seine Dissoziationskonstante wird ungefähr dieselbe sein, wie des sauren Natriumsulfats, die DRUCKER[3]) zu $K = 0{\cdot}017$ bestimmt hatte. Wird also eine wässerige Lösung der α-Brompropionsäure mit äquivalenter Menge von K_2SO_4 versetzt, so findet folgende Reaktion

$$CH_3CHBrCOOH + K_2SO_4 \rightleftarrows CH_3CHBrCOOK + KHSO_4$$

statt, infolge deren die Konzentration der in der Lösung vorhandenen Wasserstoffionen auf ihren sechsten Teil herabgedrückt wird. Demnach müsste die Geschwindigkeit der hydrolytischen Zersetzung der α-Brompropionsäure durch Zusatz äquivalenter Mengen von Kaliumsulfat etwa sechsmal vergrössert werden.

Nun stellte es sich heraus, dass unsere ursprüngliche Geschwindigkeitsgleichung (4) ihre Gültigkeit auch für Lösungen der α-Brompropionsäure mit Zusatz von Kaliumsulfat behält, und wie aus den nachfolgenden Tabellen 48 und 49 zu ersehen ist, ergibt sie für den Geschwindigkeitsfaktor $\frac{k_{1/2}}{\sqrt{a}}$ ziemlich konstante Zahlenwerte.

Für die Geschwindigkeitskonstante ergibt sich aus den Daten dieser beiden Tabellen als Mittelwert $k_{1/2} = 0{\cdot}00522$, also im Vergleich zu dem Mittelwert der früheren Tabellen 4, 5 und 6 ($k_{1/2} = 0{\cdot}000916$) ein etwa 5·7mal grösserer Zahlenwert. Demnach verläuft die studierte Reaktion in Gegenwart von äquivalenten Mengen des Kaliumsulfats tatsächlich beinahe 6mal schneller, wie dies von vornherein zu erwarten war.

[1]) J. ZAWIDZKI und J. ZAYKOWSKI, Bull. Acad. Sciences Cracovie A. **1916**, 75. [2]) P. WALDEN, Z. physikal. Chem. **10**, 638. 1892. [3]) C. DRUCKER, Z. Elektrochem. **17**, 398. 1911.

Tabelle 48.
$a = 0·10$; $K_2SO_4 = b = 0·10$.

t	ΔT	x'	$\frac{k_{1/2}}{\sqrt{a}} \cdot 10^5$
5	1·59	0·1511	(87)
10	3·21	0·3052	139
15	4·38	0·4164	162
20	5·18	0·4923	169
25	5·80	0·5513	171
30	6·28	0·5970	169
35	6·66	0·6331	166
44	7·27	0·6910	164
50	7·48	0·7111	154
55	7·52	0·7148	144
∞	10·52	1·0	160

$k_{1/2} = 0·00160$. $\sqrt{0·1} = 00506$.

Tabelle 49.
$a = 0·20$; $b = 0·20$. $t = 90°$.

t	ΔT	x'	$\frac{k_{1/2}}{\sqrt{a}} \cdot 10^4$
5	2·36	0·1130	(55)
10	5·43	0·2600	104
15	7·62	0·3650	127
20	9·16	0·4386	131
25	10·31	0·4937	135
30	11·20	0·5363	134
35	11·90	0·5698	131
40	12·54	0·6005	129
45	13·04	0·6243	125
50	13·50	0·6465	122
55	13·99	0·6701	121
∞	20·88	1·0	126

$k_{1/2} = 0·0126$. $\sqrt{0·2} = 0·00538$.

10. Anormale Erscheinungen.

Aus den früher besprochenen Messungen der Geschwindigkeit der hydrolytischen Zersetzung der α-Brompropionsäure in Gegenwart des Kaliumbromids und des Kaliumnitrats folgte, dass ein Zusatz äquivalenter Mengen dieser Neutralsalze nur eine geringe Beschleunigung des Reaktionstempos bewirkte, die etwa 4% betrug. Man konnte also erwarten, dass auch Zusätze des Kaliumchlorids eine ähnliche Wirkung ausüben werden. Dies ist aber nicht der Fall. Im Gegenteil, wie aus den Zahlendaten der folgenden Tabellen 50 bis 52 zu ersehen ist, wirken Zusätze äquivalenter Mengen von Kaliumchlorid nicht schwach beschleunigend, sondern verzögernd, und dies um so stärker, je grösser die Anfangskonzentration des Reaktionssubstrats ist.

Betrachtet man die Zahlenwerte der letzten Kolonne der Tabellen 50 und 51, so zeigt sich, dass in der 0·05 mol. Lösung des Reaktionssubstrats die Werte für $\frac{k_{1/2}}{\sqrt{a}}$ bis zum Umsatz von 50% und in der 0·1 molaren Lösung nur bis zum Umsatz von etwa 35% ziemlich konstant bleiben. Bei weiterem Fortgang der Reaktion nehmen sie stetig ab, und dies um so schneller, je grösser die Anfangskonzentration des Reaktionssubstrats ist.

Aus den Anfangswerten für den Quotienten $\frac{k_{1/2}}{\sqrt{a}}$ ergeben sich für die Geschwindigkeitskonstante folgende Mittelwerte: $k_{1/2} = 0·001192$ bzw. $k_{1/2} = 0·001043$, die um 21% bzw. 10% höher, als für Lösungen

Tabelle 50.

$a = 0{\cdot}05$; $KCl = b = 0{\cdot}05$.

t	$\varDelta T$	x'	$\frac{k_{1/2}}{\sqrt{a}} \cdot 10^5$ $t_{corr} = t - 3{\cdot}5$
10	1·85	0·1346	549
20	3·30	0·2400	559
32	4·49	0·3265	548
43	5·30	0·3855	532
60	6·24	0·4538	510
80	7·13	0·5186	490
117	8·21	0·5970	446
159	9·11	0 6625	417
208	9·84	0·7157	382
∞	13·75	1·0	533

$k_{1/2} = 0{\cdot}00533$. $\sqrt{0{\cdot}05} = 0{\cdot}001192$.

Tabelle 51.

$a = 0{\cdot}10$; $KCl = 0{\cdot}10$. $t = 90^\circ$.

t	$\varDelta T$	x'	$\frac{k_{1/2}}{\sqrt{a}} \cdot 10^5$ $t_{corr} = t - 2$
13	1·44	0·1369	333
25	2·34	0·2224	350
41	3·07	0·2918	328
60	3·73	0·3546	309
87	4·48	0·4259	295
129	5·12	0·4867	260
187	5·73	0·5448	224
254	6·30	0·5988	203
341	6·76	0·6425	177
387	6·79	0·6455	158
∞	10·52	1·0	330

$k_{1/2} = 0{\cdot}00330$. $\sqrt{0{\cdot}1} = 0{\cdot}001043$.

Tabelle 52. $a = 0{\cdot}10$. $KCl = b = 1{\cdot}0$. $t = 90^\circ$.

t	$\varDelta T$	x'	$\frac{k_{1/2}}{\sqrt{a}} \cdot 10^5$	t	$\varDelta T$	x'	$\frac{k_{1/2}}{\sqrt{a}} \cdot 10^5$
13	1·20	0.1142	275	232	3·29	0·3130	63
29	1·84	0·1751	208	313	3·58	0·3406	54
44	2·17	0·2065	174	498	4·18	0·3977	45
66	2·37	0·2255	131	739	4·89	0·4652	41
101	2·66	0·2531	102	1667	6·70	0·6375	35
150	2·87	0·2731	77	3049	8·04	0·7650	31
				∞	10·51	1·0	—

der freien α-Brompropionsäure von derselben Anffangskonzentration, ausgefallen sind. Hieraus würde folgen, dass das Kaliumchlorid, ähnlich wie andere Neutralsalze einbasischer Säuren, einen schwach beschleunigenden Einfluss auf den Verlauf der hydrolytischen Zersetzung der α-Brompropionsäure ausübt. Aber in Gegenwart des Kaliumchlorids findet eine zweite Reaktion statt, nämlich diejenige des gegenseitigen Austauschs der Halogenatome:

$$CH_3CHBrCOOH + KCl \rightleftarrows CH_3CHClCOOH + KBr.$$

Die Geschwindigkeit dieser zweiten Reaktion wird wahrscheinlich von ungefähr derselben Grössenordnung, wie diejenige der hydrolytischen Zersetzung der α-Brompropionsäure sein. Während aber diese letztere mit steigender Anfangskonzentration der α-Brompropionsäure geringer wird, so nimmt die Geschwindigkeit der doppelten Umsetzung

sowohl mit steigender Anfangskonzentration der α-Brompropionsäure, wie auch derjenigen des Kaliumchlorids schnell zu. Infolgedessen entstehen in der Lösung immer grössere Mengen der α-Chlorpropionsäure, deren hydrolytische Zersetzungsgeschwindigkeit etwa 20 bis 30 mal kleiner als diejenige der α-Brompropionsäure ist. Zugunsten dieser Auffassung sprechen unzweideutig die Ergebnisse der in Tabelle 52 wiedergegebenen Geschwindigkeitsmessungen, die mit einem zehnfachen Überschuss von Chlorkalium ausgeführt waren. Wie man sieht, sind die für den Quotienten $\frac{t}{\sqrt{a}}$ berechneten Zahlenwerte von Anfang an viel kleiner als sie sein sollten, und ausserdem nehmen sie fortwährend ab, um auf den zehnten Teil ihres Anfangswertes herunterzusinken. Dass ein derartiger Doppelaustausch von Halogenatomen zwischen Halogensalzen und halogensubstituierten organischen Verbindungen tatsächlich zustande kommt, haben vor kurzem CONANT und KIRNER[1]) für KJ und verschiedene organische Chlorverbindungen nicht nur festgestellt, sondern auch dessen Geschwindigkeit gemessen.

11. Der molekular-kinetische Mechanismus der studierten Reaktion.

Die Geschwindigkeitsgleichung des allgemeinen Typus

$$\frac{dx}{dt} = k_{1/2} \cdot \frac{(a - x)}{\sqrt{x}} \tag{2}$$

ist nicht neu. Sie wurde zuerst von M. BODENSTEIN und C. G. FINK[2]) für den zeitlichen Verlauf der Oxydation des Schwefeldioxyds durch Sauerstoff am blanken Platin festgestellt, welche Reaktion gemäss der stöchiometrischen Gleichung

$$2SO_2 + O_2 = 2SO_3$$

stattfindet. Verfasser haben festgestellt, dass die Geschwindigkeit dieses Prozesses unabhängig von der Konzentration des Sauerstoffs, direkt proportional der Konzentration des Schwefeldioxyds und umgekehrt proportional der Quadratwurzel aus der Konzentration des sich bildenden Schwefeldioxyds war. Dieser merkwürdige Tatbestand liess sich durch die Annahme deuten, dass die beiden reagierenden Gase, um zu dem Platin zu gelangen, durch eine dünne Schicht von flüssigen Schwefeldioxyd diffundieren müssten, und dass gerade dieser Diffusionsvorgang massgebend für die beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit war.

[1]) J. B. CONANT und W. R. KIRNER, J. Amer. Chem. Soc. **46**, 232. 1924.
[2]) M. BODENSTEIN und C. G. FINK, Z. physikal. Chem. **60**, 1. 1907.

Die von uns studierte Reaktion stellt keinen Kontaktprozess, sondern einen homogenen chemischen Vorgang dar. Die besondere Gestalt ihrer Geschwindigkeitsgleichung muss also auf intermediäre Gleichgewichtszustände von Zwischenreaktionen zurückgeführt werden[1]), die dem eigentlichen Prozess der Bromionenabspaltung vorausgehen.

Von diesen vorausgehenden intermediären Gleichgewichtszuständen kennen wir vorläufig nur den einen, nämlich denjenigen der elektrolytischen Dissoziation der α-Brompropionsäure:

$$CH_3CHBrCOOH \rightleftarrows CH_3CHBrCOO^- + H^+.$$

Ausserdem wissen wir, dass nur die Anionen der α-Brompropionsäure die Bromionen mit messbarer Geschwindigkeit abspalten, was schon daraus hervorgeht, dass dieser Prozess für die Salze jener Säure bedeutend schneller als für die freie Säure stattfindet. Demnach massgebend für die Geschwindigkeit des betrachteten Vorgangs wäre die Reaktion:

$$CH_3CHBrCOO^- + HOH \rightleftarrows CH_3CH(OH)COO^- + H^+ + Br^-,$$

deren Geschwindigkeit durch die Gleichung:

$$\frac{d\,[Br^+]}{dt} = k_1 \cdot [CH_3CHBrCOO^-] \tag{19}$$

ausgedrückt wird. Da nun aber

$$[CH_3CHBrCOO^-] = \varrho \frac{[CH_3CHBrCOOH]}{[H^+]}$$

ist, so müsste der betreffenden Geschwindigkeitsgleichung die Gestalt

$$\frac{dx}{dt} = k_1 \varrho \frac{[CH_3CHBrCOOH]}{[H^+]} = k_0 \frac{(a-x)}{x} \tag{20}$$

zukommen. Weshalb aber tatsächlich in dem Nenner der rechten Seite dieser Gleichung nicht x, sondern $\sqrt{x}$ auftritt, konnten wir durch keine plausiblen Annahmen erklären.

Jedenfalls haben wir durch unsere Experimentaluntersuchung die Realität der Geschwindigkeitsgleichung

$$\frac{dx}{dt} = k_{1/2} \cdot \frac{(a-x)}{\sqrt{x}} \tag{2}$$

für homogene chemische Prozesse bewiesen und das Zustandekommen aller Konsequenzen, die sich aus dieser Gleichung ergeben, festgestellt.

---

[1]) Man vgl. hierzu JAN ZAWIDZKI, Roczniki Chemji **3**, 64. 1923.

12. Zusammenfassung der Ergebnisse.

Es wurde die Geschwindigkeit der Reaktion

$$CH_3CHBrCOOH + HOH \rightleftarrows CH_3CH(OH)COOH + HBr$$

in wässerigen Lösungen bei der Temperatur von 90° systematisch untersucht und dabei folgendes festgestellt:

1. Die Geschwindigkeit dieses Vorgangs liess sich durch die Differentialgleichung der halben positiven Ordnung

$$\frac{dx}{dt} = k_{1/2} \cdot \frac{(a - x)}{\sqrt{x}}$$

wiedergeben, in welcher $(a - x)$ die jeweilige Konzentration der vorhandenen α-Brompropionsäure und x die Konzentration des gebildeten HBr bedeuten.

2. Für die Geschwindigkeitskonstante $k_{1/2}$ ergab sich in der Temperatur von 90° der Mittelwert $k_{1/2} = 0{\cdot}000942$.

3. Der Temperaturkoeffizient der Geschwindigkeitskonstante wurde für das Intervall von 80° bis 90° zu 2·99 bestimmt.

4. Die verzögernde Wirkung auf den zeitlichen Verlauf der hydrolytischen Zersetzung der α-Brompropionsäure wurde durch den entstehenden Bromwasserstoff (x), eigentlich durch dessen Wasserstoffionen, ausgeübt. Dementsprechend verlief die genannte Reaktion in Gegenwart eines Überschusses von Bromwasserstoff (b) oder von Salpetersäure gemäss der Geschwindigkeitsgleichung:

$$\frac{dx}{dt} = k_{1/2} \frac{(a - x)}{\sqrt{b + x}},$$

dabei haben sich für $k_{1/2}$ in der Temperatur von 90° folgende Mittelwerte: $k_{1/2} = 0{\cdot}000937$ (für HBr) und $k_{1/2} = 0{\cdot}000943$ (für HNO_3) ergeben, die identisch mit dem vorherigen sind.

5. Durch Gegenwart von Neutralsalzen (von KBr und von KNO_3) wurde die Geschwindigkeitskonstante des beobachteten Vorgangs nur um etwa 4% erhöht, woraus folgt, dass die Bromionen wie auch Metallkationen keinen grösseren Einfluss auf dieselbe ausüben.

6. Durch die Gegenwart äquivalenter Mengen von Kaliumsulfat wurde die Geschwindigkeitskonstante $k_{1/2}$ auf etwa das sechsfache ihres ursprünglichen Wertes erhöht.

7. Zusätze von Kaliumchlorid haben eine starke verzögernde Wirkung ausgeübt, die dadurch zu erklären war, dass zwischen α-Brompropionsäure und Kaliumchlorid ein gegenseitiger Austausch ihrer Halogenatome mit messbarer Geschwindigkeit stattfindet.

Warschau, Polytechnikum. Laboratorium für anorganische Chemie.

Arzneimittelkombinationen als Beispiele organischer Molekülverbindungen[1].

Von

P. Pfeiffer und R. Seydel.

(Mit 16 Kurven im Text.)

(Eingegangen am 30. 6. 28.)

In der therapeutischen Praxis spielen Arzneimittelkombinationen, die unter den verschiedenartigsten Phantasienamen in den Handel gebracht werden, heute eine grosse Rolle. Sie haben sich zum Teil recht gut bewährt, da ihnen vielfach wertvolle pharmakologische Eigenschaften zukommen, die von denen der reinen Komponenten erheblich abweichen können. Ihrer chemischen Natur nach sind solche Kombinationen entweder blosse physikalische Gemische (Konglomerate) oder aber echte chemische Verbindungen, die zur Klasse der Molekülverbindungen gehören. Feste Lösungen (Mischkristalle), die an sich auch möglich wären, sind meines Wissens unter den Arzneimittelkombinationen noch nicht aufgefunden worden.

Zu den Konglomeraten gehört z. B. das Migränin, das nach Kremann und Janetzky[2]) ein Gemisch von Antipyrin und Coffein neben geringen Mengen von zitronensaurem Antipyrin ist, zu den echten chemischen Verbindungen — um nur eins der ältesten Beispiele zu nennen — das Hypnal, die monomolekulare Vereinigung von Antipyrin und Chloralhydrat, deren physiko-chemische Untersuchung wir Tsakalotos verdanken[3]).

Die ersten eingehenderen Arbeiten auf diesem Gebiete verdanken wir Aaltje Regenbogen (1918)[4]) und R. Kremann und O. Haas (1919)[5]); sie erstrecken sich auf zahlreiche Molekülverbindungen des Antipyrins und verwandter Pyrazolonderivate. Später ist dann von

---

[1]) Bisherige Mitteilungen siehe P. Pfeiffer, Z. physiol. Chem. **146**, 98. 1925. P. Pfeiffer und O. Angern, Z. physiol. Chem. **154**, 276. 1926. Pharmaz. Ztg. 1926, Nr. 19. P. Pfeiffer und R. Seydel, Z. physiol. Chem. **176**, 1. 1928 und zwei im Druck befindliche Arbeiten. [2]) Kremann und Janetzky, M. **44**, 49. 1923. [3]) Tsakalotos, C. **1**, 1607. 1913. [4]) Aaltje Regenbogen, C. **2**, 624. 1918. [5]) R. Kremann und O. Haas, M. **40**, 155. 1919.

P. Pfeiffer[1]), in Gemeinschaft mit Olga Angern und R. Seydel, versucht worden, durch Aufnahme von Auftauschmelzdiagrammen zahlreicher Gemische, deren Komponenten systematisch variiert wurden, einen näheren Einblick in die Konstitution derjenigen Arzneimittelkombinationen zu erhalten, die einheitliche chemische Verbindungen sind.

Den bisher von uns veröffentlichten Mitteilungen über Veramon, Compral, Hypnal, Trigemin usw. schliesst sich die vorliegende Arbeit über die Molekülverbindungen des Orthoform-neu an; sie bringt unsere Untersuchungen zu einem gewissen Abschluss, so dass die erhaltenen Gesamtresultate am Schluss der Arbeit kurz zusammengefasst werden sollen.

Im Jahre 1902 berichteten A. Einhorn und E. Ruppert[2]), dass sich die beiden Orthoforme I und II:

I $H_2N-C_6H_3(OH)-COOCH_3$ II $HO-C_6H_3(NH_2)-COOCH_3$

mit Antipyrin, Tolypyrin und Pyramidon zu wohlcharakterisierten Verbindungen vereinigen. Um die Existenz dieser Additionsprodukte auch physiko-chemisch sicher zu stellen und etwas über ihre Konstitution zu erfahren, haben wir das sogenannte Orthoform-neu von der Konstitutionsformel II näher auf sein Anlagerungsvermögen hin untersucht.

Wir begannen mit der Aufnahme des Auftauschmelzdiagramms der Gemische von Orthoform-neu und Antipyrin (Kurvenbild I). Es ergab sich ganz eindeutig, dass die von Einhorn und Ruppert beschriebene monomolekulare Verbindung der beiden Komponenten in der Tat existiert; sie ist durch ein scharf ausgeprägtes Temperaturmaximum der Schmelzkurve charakterisiert, welches, entsprechend dem Schmelzpunkt der isolierten reinen Verbindung, die grosse, durchsichtige Kristalle bildet, bei etwa 92° liegt.

Wollen wir uns ein Bild von der Konstitution dieser Verbindung machen, so müssen wir das grosse Additionsvermögen des Carbonylsauerstoffs berücksichtigen und ferner die Tatsache, dass sich nach Kremann und Haas Phenole ganz allgemein leicht mit Antipyrin

[1]) P. Pfeiffer, Literatur siehe oben. [2]) A. Einhorn und E. Ruppert, A. 325, 305. 1902.

vereinigen, dass aber weder aromatische Amine noch Ester Antipyrin anzulagern vermögen. Wir kommen so zu der Konstitutionsformel:

$$\begin{array}{lll} H_3C-C=CH & & \\ \quad\;\; | \qquad | & & \\ H_3C-N \quad C=O.HO- & \bigcirc & -COOCH_3, \\ \qquad\;\; N & | & \\ \qquad\;\; | & NH_2 & \\ \qquad C_6H_5 & & \end{array}$$

nach der Restaffinitätsabsättigung zwischen dem Carbonylsauerstoff des Antipyrins und dem Hydroxylwasserstoff des Orthoform-neu stattfindet. Mag nun diese Auffassung völlig zutreffend sein oder nicht, wesentlich ist vor allem das weitere Ergebnis unserer Untersuchung, dass die Restaffinität zwischen den beiden Komponenten äusserst stark von relativ geringfügigen konstitutionellen Änderungen beeinflusst wird, also von fast mimosenhafter Empfindlichkeit ist.

Fügen wir in die Antipyrinkomponente eine Dimethylaminogruppe oder einen Acetylaminorest ein, gehen also zum Pyramidon bzw. Acetylaminoantipyrin über, so wird die Restaffinität des Carbonylsauerstoffs so geschwächt, dass in den betreffenden Auftauschmelzdiagrammen Anzeichen für die Existenz von Molekülverbindungen nicht mehr zu finden sind. Die Schmelzkurven haben weder Maxima noch Knicke (Kurvenbilder II und III). Stabile Molekülverbindungen können also in diesen beiden Fällen oberhalb der eutektischen Linie, beim System Orthoform-neu + Pyramidon oberhalb 55°, beim System Orthoform-neu + Acetylaminoantipyrin oberhalb 92°, nicht existieren. Nun beschreiben aber Einhorn und Ruppert[1]) eine Verbindung von Orthoform-neu mit Pyramidon, die nach ihnen bei 65 bis 68° schmilzt. Wir haben vergeblich versucht, diese Verbindung zu erhalten. Trotzdem möchten wir an ihrer Existenz nicht zweifeln; es kann sich aber hier nur um ein metastabiles System handeln, dessen Bildung vorläufig dem Zufall anheimgegeben ist.

Recht eigenartig verhält sich die Restaffinität zwischen Antipyrin und Orthoform-neu bei konstitutionellen Veränderungen des Esters. Entfernen wir in dieser Verbindung sowohl die Aminogruppe wie auch das Carboxmethyl, gehen also zum Phenol über, so bleibt die Restaffinität erhalten. Phenol gibt mit Antipyrin, wie ja schon Kremann und Haas gefunden haben, die Molekülverbindung:

---

[1]) Einhorn und Ruppert, loc. cit.

$$
\begin{array}{l}
H_3C-C=CH \\
\quad\;\; | \qquad\; | \\
H_3C-N \quad C=O.HO-C_6H_4 \\
\qquad\;\; \diagdown \; \diagup \\
\qquad\quad N \\
\qquad\quad | \\
\qquad\;\; C_6H_5
\end{array}
$$

Gehen wir aber beim Abbau des Orthoform-neu vorsichtig vor, nehmen also nur die Carboxmethylgruppe oder nur die Aminogruppe heraus, so erlischt die Additionsfähigkeit. Nach unseren Auftauschmelzkurven (Kurvenbilder IV und V) vermag sich Antipyrin weder mit *o*-Aminophenol noch mit *p*-Oxybenzoesäuremethylester zu vereinigen. Die beiden Diagramme sind charakteristisch für reine Konglomeratsysteme.

Durch die Einführung einer *o*-ständigen Aminogruppe oder eines *p*-ständigen Carboxmethyls in das Phenolmolekül wird also die phenolische Restaffinität ganz erheblich geschwächt; diese abschwächenden Wirkungen kompensieren sich aber auf bisher rätselhafte Weise, wenn beide Gruppen gleichzeitig in das Phenolmolekül eintreten.

Dass sich Pyramidon ebenfalls als indifferent gegen *o*-Aminophenol und *p*-Oxybenzoesäuremethylester erweist (Kurvenbilder VI und VII) ist nach alledem wohl selbstverständlich; ebenso ist es nicht erstaunlich, dass sich weder *m*- noch *p*-Aminobenzoesäuremethylester an Antipyrin und Pyramidon anlagern (Kurvenbilder VIII bis XI).

Von besonderem Interesse war für uns die Beantwortung der Frage, wie sich eigentlich Sarkosinanhydrid, welches in vielen Additionsreaktionen dem Antipyrin gleicht, aber an Stärke der Restaffinitätswirkungen meist übertrifft, gegen Orthoform-neu und seine Grundkörper verhält.

Die Überlegenheit des Sarkosinanhydrids zeigte sich auch hier wieder. Nicht nur gibt Sarkosinanhydrid mit Orthoform-neu eine gut kristallisierende Molekülverbindung der Formel:

$$
CH_3.N\begin{matrix} \diagup CO-CH_2 \diagdown \\ \diagdown CH_2-CO \diagup \end{matrix}N.CH_3, \qquad HO-\underset{\displaystyle NH_2}{C_6H_3}-COOCH_3,
$$

auch die Grundkörper des Orthoform-neu: *p*-Oxybenzoesäuremethylester, *o*-Aminophenol und selbst *m*-Aminobenzoesäuremethylester vereinigen sich glatt mit Sarkosinanhydrid:

$$CH_3.N\left\langle{CO-CH_2 \atop CH_2-CO}\right\rangle N.CH_3, \quad 2\,HO-C_6H_4-COOCH_3$$

farblose, schöne Nadeln; Schm. 99°,

$$CH_3.N\left\langle{CO-CH_2 \atop CH_2-CO}\right\rangle N.CH_3, \quad HO-C_6H_4-NH_2$$

verfilzte Nädelchen; Schm. 101°,

$$CH_3.N\left\langle{CO-CH_2 \atop CH_2-CO}\right\rangle N.CH_3, \quad 2\,NH_2-C_6H_4-COOCH_3$$

drusenförmige Kristallaggregate; Schm. 64°.

Alle diese Verbindungen liessen sich in gut kristallisierter Form erhalten und durch Aufnahme der Auftauschmelzdiagramme (Kurvenbilder XII bis XV) sicherstellen.

Über ihre Konstitution kann nur dann etwas mit Sicherheit ausgesagt werden, wenn die mit Sarkosinanhydrid vereinigte Komponente entweder eine Hydroxyl- oder eine Aminogruppe enthält. Dann haben wir auf Grund unserer bisherigen Erfahrungen Formeln der folgenden Art anzunehmen:

$$\begin{array}{c} O.HO-C_6H_4-COOCH_3 \\ \| \\ H_3C-N\left\langle{C-CH_2 \atop CH_2-C}\right\rangle N-CH_3 \\ \| \\ O.HO-C_6H_4-COOCH_3 \end{array}$$

$$\begin{array}{c} O.H_2N-C_6H_4-COOCH_3 \\ \| \\ H_3C-N\left\langle{C-CH_2 \atop CH_2-C}\right\rangle N-CH_3 \\ \| \\ O.H_2N-C_6H_4-COOCH_3. \end{array}$$

Sobald aber die betreffende Komponente beide Gruppen besitzt, können wir nicht wissen, welche von ihnen die Bindung an Sarkosinanhydrid übernimmt, da sich ja sowohl Phenole als auch Amine an Sarkosinanhydrid anzulagern vermögen.

Insgesamt haben wir nunmehr die folgenden Arzneimittelkombinationen auf ihre Konstitution hin untersucht:

$$\begin{array}{ll} CH_3.C=C-N(CH_3)_2 & \quad\quad CO-NH \\ CH_3.N \quad C=O \quad , & (C_2H_5)_2C \quad CO \\ \quad\quad N & \quad\quad CO-NH \\ \quad\quad C_6H_5 & \end{array}$$

Pyramidon + Veronal
(Bestandteil des Veramons)

$$\begin{array}{ll} CH_3.C=C.N(CH_3)_2 & \quad\quad CO-NH \\ CH_3.N \quad C=O \quad , & \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>C \quad CO \\ \quad\quad N & \quad\quad CO-NH \\ \quad\quad C_6H_5 & \end{array}$$

Pyramidon + Luminal[1])

$$\begin{array}{l} CH_3.C=CH \\ CH_3.N \quad CO,\; CCl_3.CH(OH)_2 \\ \quad\quad N \\ \quad\quad C_6H_5 \end{array}$$

Antipyrin + Chloralhydrat
(Hypnal)

$$\begin{array}{l} CH_3.C=C-N(CH_3)_2 \\ CH_3.N \quad CO\;,\quad CH_3.CHCl.CCl_2.CH(OH)_2 \\ \quad\quad N \\ \quad\quad C_6H_5 \end{array}$$

Pyramidon + Butylchloralhydrat
(Trigemin)

$$\begin{array}{l} CH_3.C=C.N(CH_3)_2 \\ CH_3.N \quad CO \quad ,\; CCl_3.CH_2.O.CO.NH_2 \\ \quad\quad N \\ \quad\quad C_6H_5 \end{array}$$

Pyramidon + Voluntal
(Compral)

$$\begin{array}{l} CH_3.C=CH \\ CH_3.N \quad CO,\; HO-\langle\;\;\rangle-COOCH_3 \\ \quad\quad N \quad\quad\quad\quad\; NH_2 \\ \quad\quad C_6H_5 \end{array}$$

Antipyrin + Orthoform-neu.

---

[1]) Im Anschluss an die Darstellung dieser Verbindung haben wir seiner Zeit (Z. physiol. Chem. **176**, 3. 1928) versucht, auch eine entsprechende Verbindung aus Antipyrin und Luminal zu erhalten, aber vergeblich. Doch deutete das Auftauschmelzdiagramm auf die Existenz einer solchen Verbindung hin, da der eine Ast der Schmelzkurve einen deutlichen Knick aufwies. Bei einer erneuten sorgfältigen Ausführung der Schmelzversuche, die wegen des syrupösen Charakters der Schmelzen

Die eine Komponente dieser Molekülverbindungen ist stets ein Pyrazolonderivat, Antipyrin oder Pyramidon; die zweite kann ein Säureamid, ein Phenol oder auch ein Aldehydhydrat sein; sie muss aber jedenfalls ein oder mehrere additionsfähige Wasserstoffatome enthalten. Werden diese substituiert, so erlischt die Fähigkeit zur Anlagerung an Antipyrin oder Pyramidon.

Dieser additionsfähige Wasserstoff findet sich im Veronal und Luminal in den NH-Gruppen, im Voluntal im NH_2-Rest, in den Aldehydhydraten in den zwei alkoholischen Hydroxylgruppen und im Orthoform-neu in der phenolischen Hydroxylgruppe; er bindet sich wahrscheinlich an den Carbonylsauerstoff des Pyrazolonderivats, so dass unsere Arzneimittelkombinationen durch das allgemeine Konstitutionsschema:

$$\begin{array}{l} H_3C - C = C - R \\ \quad\;\;\;\; | \qquad\; | \\ H_3C - N \quad C = O.HA \\ \qquad\quad \searrow \;\swarrow \\ \qquad\quad\;\; N \\ \qquad\quad\;\; | \\ \qquad\quad C_6H_5 \end{array}$$

wiedergegeben werden können, wenn wir unter HA das addierte, wasserstoffhaltige Molekül verstehen.

Die Affinitätsabsättigung zwischen O und H ist eine recht lockere; sie wird in ihrer Stärke ganz wesentlich von den konstitutionellen Eigentümlichkeiten der Komponenten beeinflusst. Ob diese Bindung einen mehr oder weniger ausgeprägt salzartigen Zustand des Komplexmoleküls bedingt oder nicht, können wir noch nicht sagen.

Versuchsteil.

1. Antipyrin + Orthoform-neu.

Orthoform-neu[1]) wurde uns in dankenswerter Weise von der J. G. Farbenindustrie, Akt.-Ges., Werk Höchst zur Verfügung gestellt. Zur Reinigung wurde das Präparat in möglichst wenig warmem Alkohol gelöst, die Lösung filtriert und dann in ziemlich viel heisses Wasser von höchstens 75° gegossen. Nach ruhigem Stehen kristalli-

erhebliche Schwierigkeiten bietet, erhielten wir das Diagramm XVI, dessen Schmelzkurve aus zwei knicklosen Ästen besteht, die sich auf der eutektischen Linie schneiden; eine Verbindung der beiden Komponenten lässt sich also auch physikochemisch nicht nachweisen.

[1]) Über Orthoform-neu siehe A. Einhorn und E. Ruppert, A. 325, 305. 1903.

sierten prächtige, lange, farblose Nadeln aus, die bei 142° schmolzen. Mit konzentrierter Salpetersäure gaben die Kristalle eine tiefrote Lösung.

Daten zur Auftauschmelzkurve (Kurvenbild I).

Gewichtsprozente Orthoform-neu:

0 10 20 30 35 40 47 50 54 60 70 80 90 100

Auftaupunkte:

110 70 70 70 70 70 86 86 86 86 86 86 86 139

Schmelzpunkte:

112 105 95 78 80 88 91 90 88 93 115 128 137 142

Die nach diesen Daten gezeichnete Schmelzkurve hat ein ausgesprochenes Maximum beim Molekularverhältnis 1:1 der Komponenten. Das Temperaturmaximum stimmt aufs beste mit dem Schmelzpunkt der schon von EINHORN und RUPPERT[1]) isolierten Molekülverbindung 1:1 überein. Wir haben den Versuch von EINHORN und RUPPERT wiederholt und die Molekülverbindung aus Essigsäureäthylester in grossen, durchsichtigen, farblosen Kristallen vom scharfen Schmelzpunkt 92° erhalten. Das Temperaturmaximum der Schmelzkurve liegt bei rund 91°.

2. Pyramidon + Orthoform-neu.

Daten zur Auftauschmelzkurve (Kurvenbild II).

Gewichtsprozente Orthoform-neu:

0 10 20 30 37 39 41 43 50 60 80 100

Auftaupunkte:

106 55 55 55 55 — 55 55 55 55 55 139

Schmelzpunkte:

107,5 99 89 75 59 65 73 78 96 115 134 142

Das nach diesen Daten gezeichnete Diagramm ist typisch für reine Konglomeratsysteme. Pyramidon und Orthoform-neu bilden also, jedenfalls oberhalb der eutektischen Linie von etwa 55°, keine stabile Verbindung miteinander. Über die von EINHORN und RUPPERT[2] isolierte Verbindung, die nach ihnen bei 65 bis 66° schmilzt, siehe die Angaben im theoretischen Teil der vorliegenden Arbeit.

[1]) EINHORN und RUPPERT, A. **325**, 318. 1903. [2]) EINHORN und RUPPERT, loc. cit.

3. Acetylaminoantipyrin + Orthoform-neu.

Daten zur Auftauschmelzkurve (Kurvenbild III).

Gewichtsprozente Orthoform-neu:	0	20	30	40	50	55	60	70	81	100
Auftaupunkte:	198	92	92	92	92	92	92	92	92	139
Schmelzpunkte:	200	179	165	145	113	98	108	124	133	142

Nach diesen Daten, die das Kurvenbild III ergeben, existiert oberhalb des eutektischen Punktes von 92° keine stabile Molekülverbindung zwischen Acetylaminoantipyrin und Orthoform-neu.

4. Antipyrin + *o*-Aminophenol.

Das uns von der I. G. Farbenindustrie, A. G., Werk Leverkusen zur Verfügung gestellte *o*-Aminophenol wurde durch Sublimation im Vakuum gereinigt. Nach dreimaliger Sublimation erhält man farblose, perlmutterglänzende Blättchen, die unter starker Braunfärbung bei 174° schmelzen.

Daten zur Auftauschmelzkurve (Kurvenbild IV).

Gewichtsprozente *o*-Aminophenol:	0	14	20	26	30	35	40	50	60	80	100
Auftaupunkte:	110	52	52	52	52	52	52	52	52	52	171
Schmelzpunkte:	112	95	85	72	58	77	99	129	148	165	174

Die nach diesen Daten gezeichnete Schmelzkurve weist weder einen Knick noch ein Temperaturmaximum auf. Die Komponenten geben also keine Verbindung miteinander. Die Versuche, durch Kristallisation aus Alkohol eine Molekülverbindung zu erhalten, schlugen fehl.

5. Antipyrin + *p*-Oxybenzoesäuremethylester.

Der käufliche *p*-Oxybenzoesäuremethylester wurde durch fraktionierte Kristallisation aus Alkohol gereinigt. Grosse, trikline Kristalle, die bei 124° weich werden und bei 127° durchgeschmolzen sind.

Daten zur Auftauschmelzkurve (Kurvenbild V).

Gewichtsprozente *p*-Oxybenzoesäuremethylester:	0	20	35	40	45	50	60	80	100
Auftaupunkte:	110	11	11	11	11	11	11	11	124
Schmelzpunkte:	112	94	70	48	35·5	60	84	113	127

Da die Auftaupunkte dieses Systems recht tief liegen, so müssen zu ihrer Bestimmung geschlossene Röhrchen angewandt werden, damit sich nicht die Feuchtigkeit der Zimmerluft im Innern der Röhrchen kondensiert und den Taupunkt stark herabdrückt.

Nach den erhaltenen Daten geben die Komponenten keine Molekülverbindung miteinander.

6. Pyramidon + *o*-Aminophenol.

Daten zur Auftauschmelzkurve (Kurvenbild VI).

Gewichtsprozente *o*-Aminophenol:	0	10	15	20	25	30	40	50	60	80	100
Auftaupunkte:	106	70	70	70	70	70	70	70	70	70	171
Schmelzpunkte:	107	95	86	74	87	105	130	150	162	171	174

Nach diesen Daten, die das Kurvenbild VI geben, existiert keine Molekülverbindung zwischen Pyramidon und *o*-Aminophenol.

7. Pyramidon + *p*-Oxybenzoesäuremethylester.

Daten zur Auftauschmelzkurve (Kurvenbild VII).

Gewichtsprozente *p*-Oxybenzoesäuremethylester:	0	20	30	35	40	41	43	45	51	60	70	80	100
Auftaupunkte:	107	32	32	32	32	—	—	32	32	32	32	32	124
Schmelzpunkte:	108	88	71	57	43	40	38	51	77	96	111	120	127

Die nach diesen Daten gezeichnete Schmelzpunktkurve besitzt weder ein Maximum, noch auf einem der beiden Äste einen Knick. Eine Verbindung der beiden Komponenten lässt sich also nicht nachweisen.

8. Antipyrin + *m*-Aminobenzoesäuremethylester.

Darstellung des *m*-Aminobenzoesäuremethylesters aus Benzoesäure über *m*-Nitrobenzoesäure und *m*-Aminobenzoesäure[1]). Farblose dünne Blättchen, die bei 49° erweichen und bei 52° durchschmelzen. Vor Aufnahme der Auftauschmelzkurve wurde der Ester im Vakuumexsikkator neben Phosphorpentoxyd getrocknet.

0·2794 g Substanz: 22·0 cm³ *N* (19°, 755 mm)

Ber. 9·27; Gef. 9·15% *N*

Daten zur Auftauschmelzkurve (Kurvenbild VIII).

Gewichtsprozente *m*-Aminobenzoesäuremethylester:	0	20	40	50	60	65	70	80	90	100
Auftaupunkte:	110	15	15	15	15	15	15	15	15	49
Schmelzpunkte:	112	93	67	50	29	22	32	43	49	52

Weder die Auftaulinie noch die Schmelzkurve des nach diesen Daten gezeichneten Diagramms weisen auf eine Molekülverbindung zwischen den Komponenten hin. Die Versuche, eine solche durch Kristallisation aus Lösungsmitteln zu gewinnen, verliefen ebenfalls negativ.

9. Antipyrin + *p*-Aminobenzoesäuremethylester.

Darstellung des *p*-Aminobenzoesäuremethylesters aus käuflichem *p*-Nitrotoluol über *p*-Nitrobenzoesäure und *p*-Aminobenzoesäure. Aus Methylalkohol unter Zusatz von heissem Wasser umkristallisiert: dünne, wie Glimmer glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 112°.

---

[1]) Siehe hierzu H. Erdmann, Anleitung zur Darstellung organischer Präparate 1894.

Daten zur Auftauschmelzkurve (Kurvenbild IX).

Gewichtsprozente *p*-Aminobenzoesäuremethylester:

0	10	20	30	40	43	45	48	50	60	70	80	90	100

Auftaupunkte:

110	54	54	54	54	54	54	54	54	54	54	54	54	110

Schmelzpunkte:

112	109	103	90	70	62	57	60	65	83	96	104	109	112

Das nach diesen Daten gezeichnete Diagramm gibt keinen Anhaltspunkt für die Existenz einer Molekülverbindung zwischen Antipyrin und *p*-Aminobenzoesäuremethylester.

10. Pyramidon + *m*-Aminobenzoesäuremethylester.

Daten zur Auftauschmelzkurve (Kurvenbild X).

Gewichtsprozente *m*-Aminobenzoesäuremethylester:

0	20	40	50	60	65	70	80	90	100

Auftaupunkte:

106	20	20	20	20	20	20	20	20	49

Schmelzpunkte:

107	90	67	52	33	25	35	45	50	52

Eine Verbindung zwischen den Komponenten existiert nach diesen Daten, welche das Diagramm X ergeben, nicht.

11. Pyramidon + *p*-Aminobenzoesäuremethylester.

Daten zur Auftauschmelzkurve (Kurvenbild XI).

Gewichtsprozente *p*-Aminobenzoesäuremethylester:

0	10	20	30	35	37	42	45	55	60	80	90	100

Auftaupunkte:

107	63	63	63	63	63	63	63	63	63	63	63	110

Schmelzpunkte:

108	101	91	78	70	65	70	74	85	91	105	110	112

Die nach diesen Daten gezeichnete Schmelzkurve besteht aus zwei Ästen, die sich im eutektischen Punkt schneiden; es lässt sich also keine Molekülverbindung zwischen den Komponenten nachweisen.

12. Sarkosinanhydrid + Orthoform-neu.

Zur Darstellung der Molekülverbindung 1:1 löst man 0·14 g Sarkosinanhydrid und 0·16 g Orthoform-neu in 5 cm³ Alkohol und überlässt die Lösung in einem geschlossenen Kölbchen der ruhigen Kristallisation. Es scheiden sich allmählich kleine, einheitliche, an den beiden Enden verjüngte Nadeln aus, die bei 146° schmelzen. Trocknen im Vakuum neben *A*-Kohle.

0·1577 g Substanz: 19·0 N (19°, 739 mm)

$C_{14}H_{19}O_5N_3$ Ber. 13·59; Gef. 13·70% N

Daten zur Auftauschmelzkurve (Kurvenbild XII).

Gewichtsprozente Orthoform-neu:	0	10	20	30	40	50	54	60	70	80	85	90	100
Auftaupunkte:	145	121	121	121	121	121	135	118	118	118	118	118	139
Schmelzpunkte:	146	142	133	128	139	144	145	144	139	123	127	135	142

Die nach diesen Daten gezeichnete Schmelzpunktskurve besitzt ein Temperaturmaximum beim Molekularverhältnis 1:1, dessen Höhe dem Schmelzpunkt der isolierten Verbindung entspricht.

13. Sarkosinanhydrid + *p*-Oxybenzoesäuremethylester.

Aus einer Lösung von 0·3 g Sarkosinanhydrid und 0·7 g Ester in 3 cm³ Alkohol scheidet sich beim ruhigen Stehen die Molekularverbindung 1:2 in schönen Nadeln vom Schmelzpunkt 99° aus.

0·1855 g der im Vakuum getrockneten Substanz gaben 9·9 cm³ N (19°, 765 mm)

$C_{22}H_{26}O_8N_2$ Ber. 6·27; Gef. 6·28% N

Daten zur Auftauschmelzkurve (Kurvenbild XIII).

Gewichtsprozente Ester:	0	20	40	50	55	60	70	75	80	85	90	100
Auftaupunkte:	145	83	83	83	83	83	93	93	93	93	93	124
Schmelzpunkte:	147	132	108	87	91	96·5	99	97	101	109	117	127

Die Schmelzkurve besitzt nach diesen Daten ein Maximum, dessen Lage und Höhe die Existenz einer Molekülverbindung 1:2 beweist.

14. Sarkosinanhydrid + *o*-Aminophenol.

Die Molekülverbindung 1:1 scheidet sich aus einer Lösung von 0·1 g Sarkosinanhydrid und 0·05 g *o*-Aminophenol in 0·8 cm³ Alkohol, beim Kühlen mit Eis, allmählich als Kristallbrei aus, der abgesaugt und sofort auf Ton im Vakuum neben *A*-Kohle getrocknet wird. Filzartige, fast farblose Nädelchen, die bei 101° schmelzen. Die Mutterlauge gibt bei längerem Stehen eine Ausscheidung von freiem *o*-Aminophenol.

0·1539 g Substanz: 22·4 cm³ *N* (18°, 751 mm)
$C_{12}H_{17}O_3N_3$ Ber. 16·73; Gef. 16·87% *N*

Daten zur Auftauschmelzkurve (Kurvenbild XIV).

Gewichtsprozente *o*-Aminophenol:	0	10	20	30	35	40	45	50	55	60	70	80	100
Auftaupunkte:	145	93	93	93	93	93	98	98	98	98	98	98	171
Schmelzpunkte:	146	137	124	108	95	99	101	100	114	127	148	160	174

Diese Daten sprechen für die Existenz einer Molekülverbindung 1:1 (siehe das Diagramm).

15. Sarkosinanhydrid + *m*-Aminobenzoesäuremethylester.

Man erhält die Molekülverbindung 1:2, wenn man 0·09 g Sarkosinanhydrid und 0·21 g Ester vorsichtig zusammenschmilzt und die erstarrte Schmelze in 1 cm³ Alkohol löst. Aus der mit Eis gekühlten, klaren Lösung scheiden sich nach kurzer Zeit kleine, farblose, zu sternförmigen Drusen angeordnete Kriställchen ab, die bei 62° er-

weichen und bei 64° durchschmelzen. Sie färben sich an der Luft nach einiger Zeit schwach rosa; zur Analyse werden sie aus Benzol umkristallisiert und dann auf Ton im Vakuum neben *A*-Kohle getrocknet.

0·1163 g Substanz: 12·9 cm³ N (18°, 742 mm)
$C_{22}H_{28}O_6N_4$ Ber. 12·61; Gef. 12·70% N.

Daten zur Auftauschmelzkurve (Kurvenbild XV).

Gewichtsprozente *m*-Aminobenzoesäuremethylester:	0	20	40	50	60	65	70	80	90	95	100
Auftaupunkte:	145	45	45	45	45	47	50	45	45	45	49
Schmelzpunkte:	146	136	119	103	70	63	64	60	50	48	52

Die nach diesen Daten gezeichnete Schmelzkurve besitzt beim Molekularverhältnis 1:2 der Komponenten ein Maximum von 64°, in Übereinstimmung mit der Zusammensetzung und dem Schmelzpunkt der isolierten Molekülverbindung.

16. Antipyrin + Luminal.

Über den Grund der Neuaufnahme dieses Diagrammes siehe die Angaben auf S. 112.

Daten zur Auftauschmelzkurve (Kurvenbild XVI).

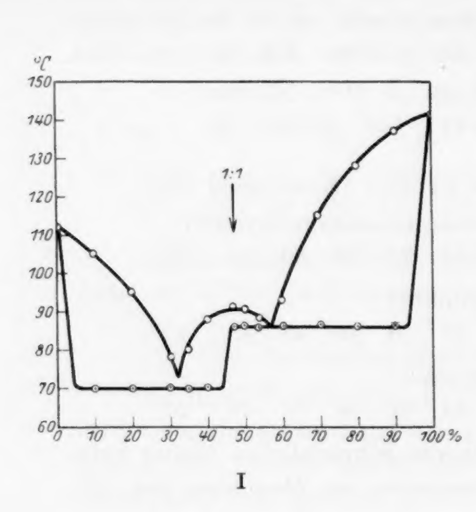
Gewichtsprozente Luminal:	0	10	20	30	34	38	42	44	50	56	60	70	80	100
Auftaupunkte:	110	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	172
Schmelzpunkte:	112	107	98	86	77	72	79	85	101	114	121	141	156	175

Die Daten geben das Auftauschmelzdiagramm XVI, nach welchem, im Gegensatz zu unseren früheren Angaben, eine Verbindung zwischen den beiden Komponenten nicht existiert.

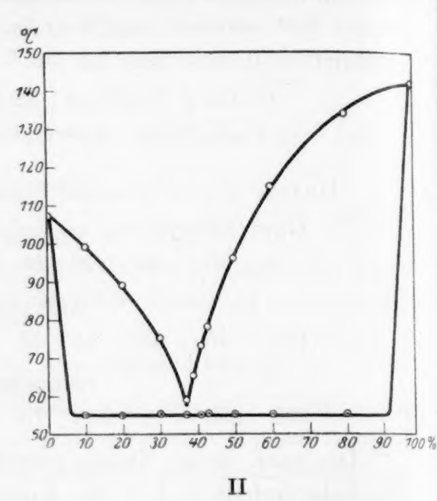
Kurventafeln.

Die auf der Abszissenachse angegebenen Prozentzahlen sind Gewichtsprozente; sie beziehen sich auf die den Pyrazolonderivaten bzw. dem Sarkosinanhydrid beigemischten Verbindungen.

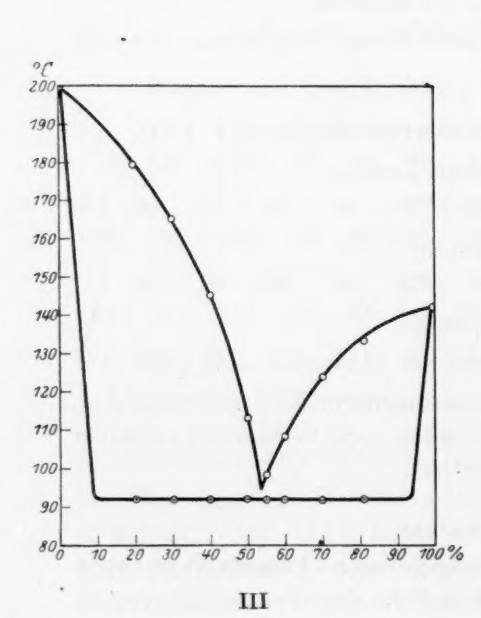



°C
150
140
130
120
110
100
90
80
70
60
0 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100 %
1:1

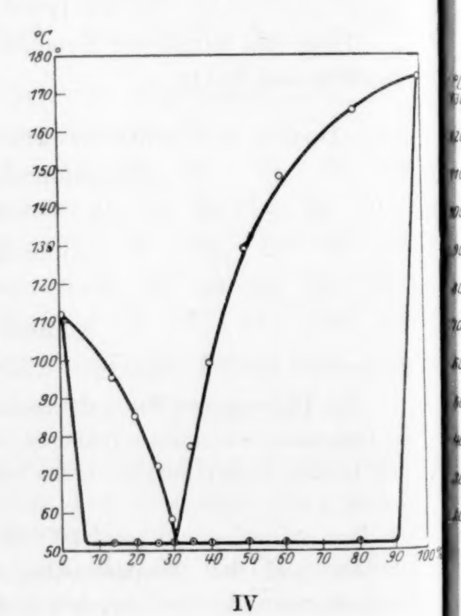
I


°C
150
140
130
120
110
100
90
80
70
60
50
0 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100 %

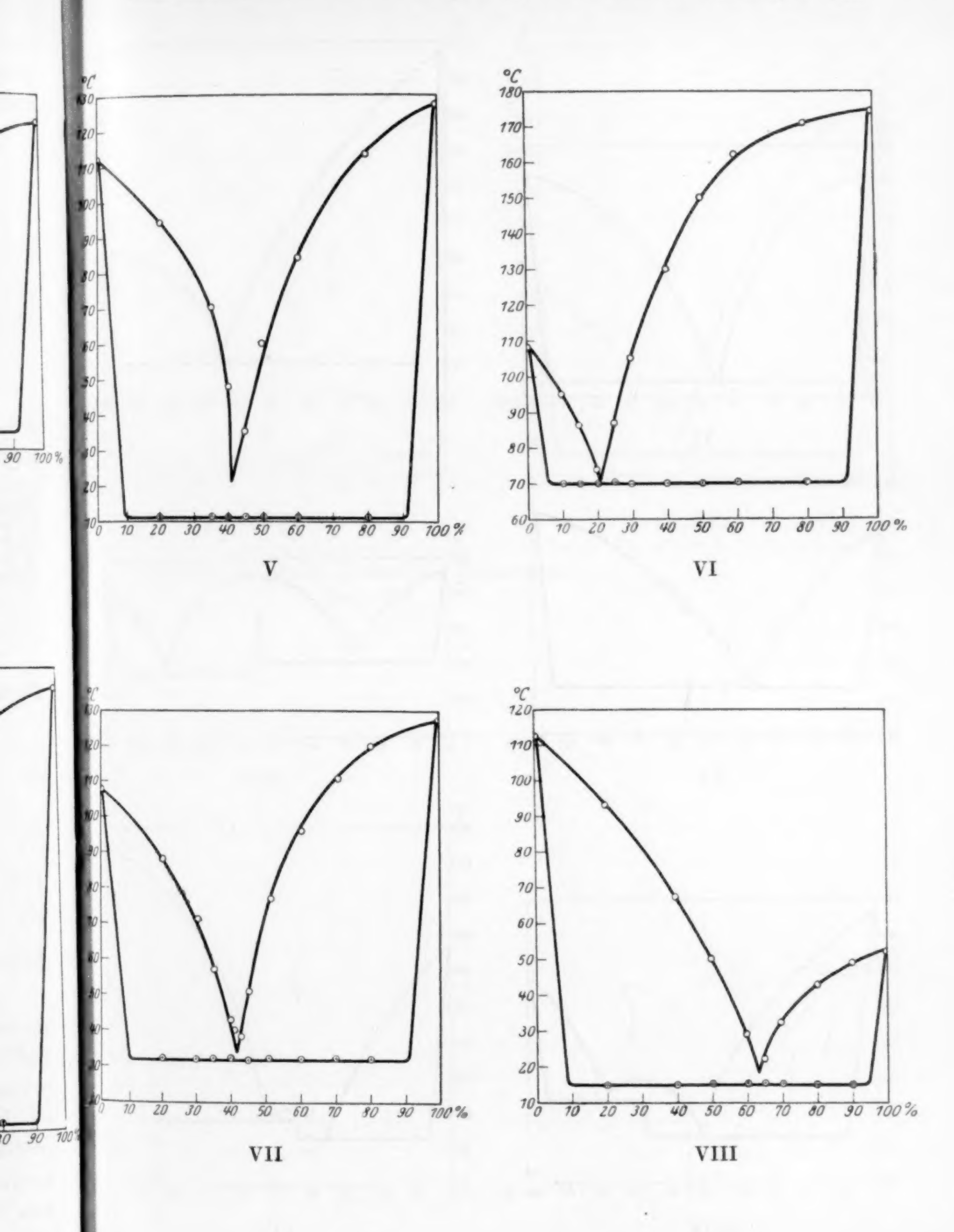
II

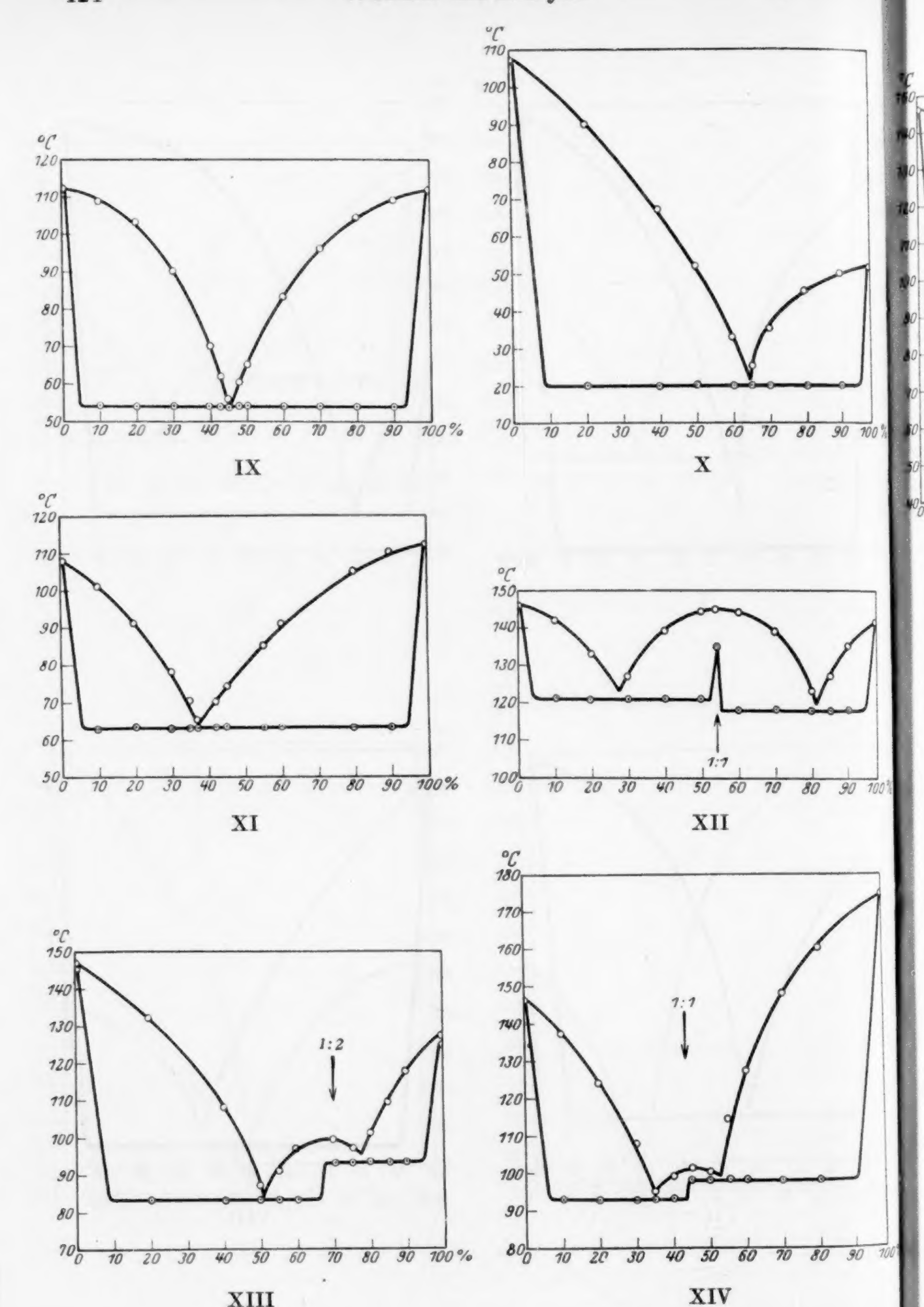

°C
200
190
180
170
160
150
140
130
120
110
100
90
80
0 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100 %

III


°C
180
170
160
150
140
130
120
110
100
90
80
70
60
50
0 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100 %

IV


°C
0 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100 %
V
°C
180
170
160
150
140
130
120
110
100
90
80
70
60
0 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100 %
VI
°C
0 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100 %
VII
°C
120
110
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100 %
VIII



IX

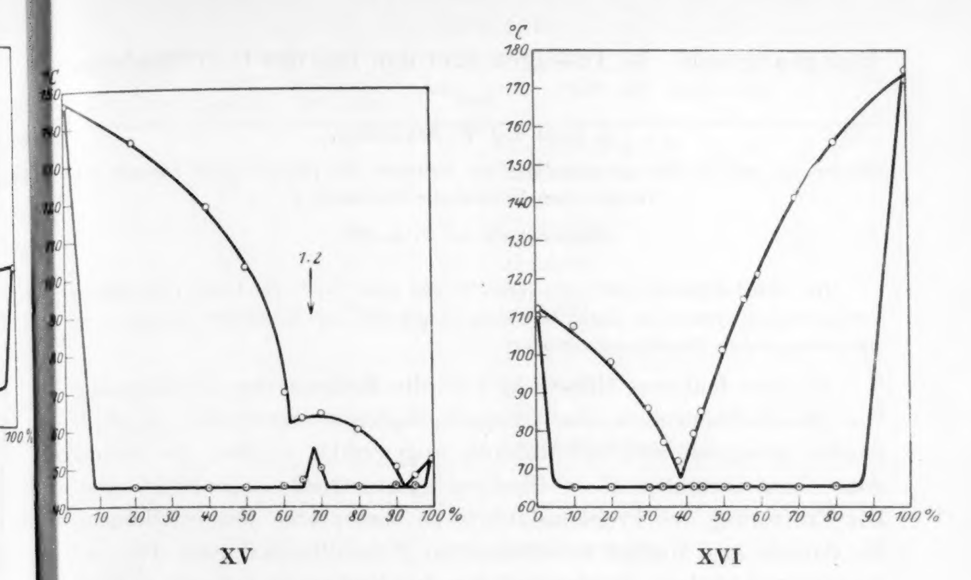
X

XI

XII

XIII

XIV



XV XVI

Bonn, Chemisches Institut der Universität.
Juni 1928.

Röntgenographische Aussagen über den Bau der *C—C*-Bindung.

Von

A. Reis und W. Schneider.

(Mitteilung aus der Röntgenabteilung des Instituts für physikalische Chemie der Technischen Hochschule Karlsruhe.)

(Eingegangen am 8. 8. 28.)

Die Kristallbauten der symmetrisch um eine *C—C*-Bindung aufgebauten Verbindungen werden im Zusammenhang dargestellt; die Ergebnisse werden vom stereochemischen Standpunkt erörtert.

In einer früheren Mitteilung[1]) ist die Methode der Erschliessung von Molekülbauweisen aus röntgenographisch ermittelten Kristallbauten behandelt und auf Moleküle angewendet worden, die beiderseits einer zentralen *C—C*-Bindung symmetrisch angeordnet sind. Die Erörterung des Problems führte zu bestimmten Fragestellungen, die damals aus Mangel an erforschten Kristallbauten zum Teil unbeantwortet blieben. Seither sind von den Verfassern und von anderer Seite einige hierher gehörende Verbindungen auf ihren Kristallbau untersucht worden, so dass jetzt ein Überblick über das Gebiet gegeben werden kann.

Aus den röntgenographisch mit grosser Sicherheit feststellbaren Daten — Raumgruppe und Anzahl Formelgewichte in der Translationszelle — lassen sich die Symmetrieeigenschaften des Moleküls (von einfachem Gewicht)[2]) in manchen Fällen eindeutig, in anderen Fällen bis auf wenige Alternativen streng ableiten. Von den Symmetrieoperationen des Moleküls interessieren uns vor allem jene, welche die beiderseits der *C—C*-Bindung gelegenen Molekülhälften miteinander vertauschen. Es gibt drei zweizählige Symmetrieoperationen: Inversion am Symmetriezentrum (*Ci*), Spiegelung an der Spiegelebene (*Cs*) und Drehung um die zweizählige Drehachse (C_2)[3]). Ist dem Molekül keine Symmetrieoperation eigen, dann sind auch die Molekülhälften nicht streng gleichwertig. Bei zentrosymmetrischem Bau nehmen je zwei gleichwertige Substituenten immer trans-Stellung ein, bei plansymmetrischem immer cis-Stellung; bei dem Bau nach der

---

[1]) A. Reis, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**, 1543. 1926. [2]) In diesem Zusammenhange betrachten wir die Konfiguration des Moleküls von einfachem Formelgewicht, auch wenn im Kristall ein assoziierter Mikrobaustein, also ein Kristallmolekül mehrfachen Gewichtes, vorliegt. [3]) Vgl. Fig. 1—3, loc. cit., S. 1549.

Tabelle 1.

Molekül-symmetrie	Raum-gruppe	Molekülzahl je Zelle	Anm.	Name der Verbindung	Zitat-Nr.
C_i	C_{2h}^5	2	—	Oxalsäure + $2H_2O$	1
		2	—	Naphthalin	2
		2	—	Indigo	3
		6	1	Fumarsäure	3
	V_h^{15}	4	—	Oxalsäure	1
	C_{4h}^6	8	—	i-Erythrit	4
C_s				∅	
C_2 d oder l	D_3^4	6	2	Rb-Tartrat	3
		6	—	Benzil	5
	D_4^4	4	—	Äthylendiaminsulfat	6
C_2 $d+l$				∅	
C_1 d oder l	C_2^2	2	—	Weinsäure	3
		2	—	Isohydrobenzoin	3
	C_4^2	4	—	Jodsuccinimid	7
	D_3^4	12	2, 3	akt. $[Rh(COO.COO)_3]K_3 + H_2O$	6
C_1 $d+l$	C_i	2	4	Traubensäure	8
		2	4	Traubensäure + $2H_2O$	8
		2	4	Mesoweinsäure	9
		2	4	K-Antitartrat + $2H_2O$	9
		4	5	Tl-Antitartrat	9
	C_{2h}^5	4	4	Maleinsäure	10
	C_{2h}^6	8	4	cis-Äthylenoxyd-dicarbonsäure	3

Anmerkungen zu Tabelle 1: 1) 1 Molekül C_i und 2 Molküle C_1 sind assoziiert zu einem Mikrobaustein C_i. 2) Die Molekülzahl ist bezogen auf die orthohexagonale Translationszelle. 3) 2 Moleküle C_1 sind assoziiert zu einem Mikrobaustein C_2. 4) 2 Moleküle C_1 sind assoziiert zu einem Mikrobaustein C_i. 5) 4 Moleküle C_1 sind assoziiert zu einem Mikrobaustein C_i.

Zitate zu Tabelle 1: 1) H. Hoffmann und H. Mark, Z. physikal. Chem. 111, 321. 1924. 2) W. H. Bragg, Proc. Physical Soc., London **34**, 33. 1921. 3) A. Reis und W. Schneider, Z. Kristallogr. 1928. 4) W. G. Burgers, Philos. Mag. [7] **1**, 289. 1926. N. Schönfeldt, K. Herrmann und O. Hassel, Z. physikal. Chem. **124**, 305. 1926. 5) N. C. B. Allen, Philos. Mag. [7] **3**, 1037. 1927. 6) W. G. Burgers, Proc. Royal Soc., London A **116**, 553. 1927. 7) K. Yardley, Proc. Royal Soc., London **108**, 542. 1925. 8) A. Gerstäcker, H. Möller und A. Reis, Z. Kristallogr. **66**, 421. 1928. 9) W. Schneider, Z. Kristallogr. 1928. 10) K. Yardley, J. Chem. Soc. London **127**, 2207. 1925.

zweizähligen Drehachse nehmen nur solche Substituentenpaare, die in einer Ebene senkrecht zur Drehachse liegen, trans-Stellung ein.

In Tabelle 1 sind die röntgenographisch untersuchten Verbindungen zusammengestellt, deren Strukturformeln symmetrisch beiderseits einer $C—C$-Bindung aufgebaut sind.

Fortgelassen wurden vier Verbindungen, bei denen gegen die Richtigkeit der angegebenen Raumgruppe oder Kristallklasse Bedenken bestehen[1]), sowie Äthan, bei dem die Ableitung der Molekülsymmetrie aus Raumgruppe und Zellinhalt nicht eindeutig ist[2]). Alle anderen Fälle, die den Verfassern bekannt geworden sind, führen zur eindeutigen Ermittlung der Molekülsymmetrie und wurden in Tabelle 1 aufgenommen.

Tabelle 1 zeigt die Herleitung der Molekülsymmetrie aus Raumgruppe und Molekülzahl je Translationszelle; sie ist geordnet nach der Molekülsymmetrie im Kristall. Wie aus den Raumgruppentabellen zu entnehmen ist, führt z. B. in der Raumgruppe C_{2h}^5 die Molekülzahl 2 auf zentrosymmetrische, die Zahl 4 auf unsymmetrische Moleküle. Enthält ein Kristall enantiomorphe Moleküle C_2 oder C_1, so kann er ein enantiomorpher Kristall sein (mit Molekülen d oder l) oder ein Racemat (mit Molekülen $d+l$).

Von besonderem Interesse ist es, an den gleichen Verbindungen den Befund im Kristall mit jenem im gelösten Zustande zu vergleichen. Für die grundsätzliche Erörterung kann auf die eingangs erwähnte Arbeit verwiesen werden. Die Ergebnisse sind veranschaulicht in Tabelle 2, geordnet nach dem Auftreten von Doppelbindungen und von gleichen Substituenten an einem C-Atom, also nach jenen Merkmalen der Strukturformel, von denen erfahrungsgemäss Zahl und Art der in Lösung beobachtbaren Isomeren abhängt.

Aus Tabelle 2 lesen wir für den Molekülbau von Verbindungen mit symmetrisch gelegener $C—C$-Bindung nachstehende Folgerungen ab:

1. Zentrosymmetrischer Molekülbau ist sowohl bei einfacher wie bei doppelter $C—C$-Bindung aufgefunden worden; auch für die meso-Form des Weinsäuretypus ist er nachgewiesen (i-Erythrit).

2. Eine von einer Spiegelebene durchschnittene $C—C$-Bindung ist in keinem Falle beobachtet worden. Moleküle, bei denen

[1]) Es sind dies die Verbindungen Bernsteinsäure, Bernsteinsäureanhydrid, Succinimid und Diäthylphthalylketon. [2]) In der Raumgruppe des Äthans kommen zwei verschiedene Punktsymmetrien mit gleicher Zähligkeit vor, so dass die Alternative offen bleibt, ob das Molekül im Kristall zentrosymmetrisch oder plansymmetrisch gebaut ist.

Tabelle 2.

Strukturschema	isomere Form	Molekülsymmetrie						Reihe Nr.
		C_i	C_s	C_2 d oder l	C_2 $d+l$	C_1 d oder l	C_1 $d+l$	
$\alpha\beta\gamma{>}C—C{<}\alpha\beta\gamma$	meso (ohne Ringschluss)	i-Erythrit	—	—	—	—	Mesoweinsäure K-Antitartrat $+ 2\,H_2O$ Tl-Antitartrat	1
	meso (mit Ringschluss)	—	—	—	—	—	cis-Äthylenoxyd-dicarbonsäure	2
	akt.	—	—	Rb-Tartrat	—	Weinsäure Isohydrobenzoin	—	3
	rac.	—	—	—	—	—	Traubensäure Traubensäure $+ 2\,H_2O$	4
$\alpha\alpha\beta{>}C—C{<}\alpha\alpha\beta$	—	—	—	Äthylen-diamin-sulfat	—	Jodsuccinimid	—	5
$\alpha\beta{>}C—C{<}\alpha\beta$	—	Oxalsäure rhomb. Oxalsäure $+ 2\,H_2O$	—	Benzil	—	$[Rh(C_2O_4)_3]K_3 + H_2O$	—	6
$\alpha\beta{>}C=C{<}\alpha\beta$	trans	Fumarsäure Indigo[1]	—	—	—	—	—	7
	cis	—	—	—	—	—	Maleinsäure	8
$\alpha\alpha{>}C=C{<}\alpha\alpha$	—	Naphthalin[1]	—	—	—	—	—	9

[1]) Ob Indigo und Naphthalin zur Reihe Nr. 6 gerechnet werden können, soll hier nicht erörtert werden.

die cis-Konfiguration durch Doppelbindung oder Ringschluss festgelegt ist, sind im Kristall unsymmetrisch (Maleinsäure, cis-Äthylenoxyddicarbonsäure).

3. Eine zweizählige Drehachse quer zur $C—C$-Bindung kann sowohl bei der aktiven Form des Weinsäuretypus als bei Verbindungen ohne stabile Isomerie vorkommen.

4. Unsymmetrische Moleküle kommen bei allen Strukturfällen vor.

5. An Isomeren oder an Modifikationen, denen die gleiche Strukturformel zugrunde liegt, ist das Auftreten von zwei Arten zweizähliger Molekülsymmetrie bisher nicht aufgefunden worden; im Falle der Weinsäure ist zwar im *Rb*-Tartrat der Bau nach der zweizähligen Drehachse nachgewiesen, aber die Mesoweinsäure und ihre bisher untersuchten Derivate zeigen im Kristall unsymmetrischen Molekülbau. Es ist wahrscheinlich, dass eine solche „Bindungsisomerie" auftreten kann[1]).

6. Symmetrieelemente parallel zur $C—C$-Bindung sind (ausser der dreizähligen Drehachse des Äthans) nirgend nachgewiesen worden; insbesondere fehlen in den Reihen 5, 6, 7, 8, 9 der Tabelle 2 die Spiegelebenen parallel zur $C—C$-Bindung, welche diesen Strukturformeln früher zugeschrieben wurden.

Schliesslich gestatten die gefundenen Ergebnisse, einige Regeln über Kristallbauten abzuleiten, die natürlich nicht auf organische Verbindungen beschränkt sind.

a) In den Kristallklassen C_2 und V sind bis jetzt nur die Raumgruppen C_2^2 und V^4 aufgefunden worden, in denen unsymmetrische Moleküle nach Schraubenachsen angeordnet sind.

b) Enantiomorphe Kristalle aus Molekülen C_2 (*d* oder *l*) gehören den trapezoedrischen Klassen D_3 oder D_4 an (ausser den in Tabelle 1 angeführten Fällen z. B. auch Guanidincarbonat[2])). Umgekehrt hat man in den Kristallklassen D_3 und D_4 bisher nur jene Raumgruppen realisiert gefunden, welche den Aufbau aus Mikrobausteinen C_2 verlangen.

c) Die Voraussagen der WEISSENBERGschen Theorie des Kristallbaues wurden in allen untersuchten Fällen vollkommen bestätigt.

---

[1]) In diesem Zusammenhang erscheint es lohnend, den aktiven Erythrit (der den Verfassern nicht zugänglich war) auf seinen Kristallbau zu untersuchen. Falls er — wofür überwiegende Wahrscheinlichkeit besteht — in Raumgruppe und Molekülzahl je Zelle dem *Rb*-Tartrat entspricht, ist der gesuchte Fall verwirklicht.

[2]) Siehe Zitat 6 zu Tabelle 1, S. 127.

Monochloramin und Hydrazin. I.

Die Zersetzung von Monochloramin in saurer Lösung.

Von

Max Bodenstein.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 2. 8. 28.)

Die Zersetzung von Monochloramin wird gemessen und zwar in einer Lösung, die ausser dieser Substanz nur etwas Ammoniak enthält und durch die Reaktion schwach sauer wird, und andererseits in einer Lösung, die an Borsäure und Borax gesättigt ist. Im ersten Fall ist der Reaktionsverlauf sehr eigenartig, im zweiten Falle bimolekular.

Vor mehr als 20 Jahren hat RASCHIG[1]) gezeigt, dass eine Mischung von Natriumhypochlorit und Ammoniak nicht mehr Hypochlorit, sondern statt dessen Monochloramin NH_2Cl enthält, und er zeigte weiter, dass diese an sich sehr zersetzliche Lösung unter geeigneten Umständen mit überschüssigem Ammoniak in recht guter Ausbeute Hydrazin liefert, das dadurch zu einem einfach herzustellenden Stoffe wurde. Die Reaktion liess sich in der Richtung der Zersetzung oder in der der Hydrazinbildung durch geeignete Katalysatoren befördern, und an die hier gemachten Beobachtungen schloss der Verfasser „Gedanken über Katalyse“[2]) an, an denen dann BREDIG[3]) kräftige Kritik übte. Auch mit der experimentellen Seite der Angelegenheit hat sich BREDIG beschäftigt, allerdings nur in einer aus seinem Institut hervorgegangenen Dissertation von ORYNG[4]).

Ich habe in jener Zeit Herrn Dr.-Ing. RINAU veranlasst, eine Reihe von Versuchen über die Zersetzung des Monochloramins anzustellen, später haben unter geänderten Bedingungen die Herren Dr.-Ing. VAJE und Dr. TITSCHACK über diese Zersetzung und die Bildung von Hydrazin Messungen gemacht, die jetzt zu einem gewissen Abschluss gelangt sind.

So bietet mir der Jubeltag von GEORG BREDIG eine erwünschte Gelegenheit, mit der Veröffentlichung dieser Arbeiten zu beginnen,

---

[1]) RASCHIG, Z. angew. Chem. **20**, 1734. 1907. Chem.-Ztg. 1907, S. 926. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**, 4586. 1907. [2]) RASCHIG, Z. angew. Chem. **19**, 1748. 1906. [3]) BREDIG, Z. angew. Chem. **19**, 1985. 1906. **20**, 308. 1907. [4]) ORYNG, Diss. Heidelberg 1910.

und zwar soll an dieser Stelle über die Untersuchung von RINAU[1]) berichtet werden, bei der die Zersetzung des Monochloramins in saurer Lösung verfolgt wurde.

Um hier unter möglichst definierten Verhältnissen zu arbeiten, wurde nicht die gemischte Lösung von Hypochlorit und Ammoniak untersucht, sondern eine aus ihr durch Vakuumdestillation gewonnene Flüssigkeit, in deren Form eine sehr schwach ammoniakalische etwa $^1/_{10}$ molare Lösung von Monochloramin in guter, meist über 70% betragender Ausbeute erhalten werden konnte. Für deren Zersetzung hatte RASCHIG die Gleichung angegeben:

$$3\,NH_2Cl = N_2 + NH_4Cl + 2\,HCl.$$

Nach ihr konnten drei analytische Methoden zur Verfolgung des Vorganges benutzt werden: Erstens verschwindet das Monochloramin als Oxydationsmittel, in welcher Eigenschaft es jodometrisch leicht bestimmt werden kann:

$$NH_2Cl + 2\,HJ = NH_4Cl + J_2.$$

Zweitens tritt Salzsäure auf und drittens Stickstoff. Wir haben alle drei Bestimmungsmethoden benutzt, die ersten beiden naturgemäss immer gleichzeitig an Proben, die einer in Zersetzung befindlichen Lösung entnommen wurden, die dritte, die Stickstoffmessung, in gesonderten Versuchsreihen, bei denen das Gas gemessen wurde, das in einem lebhaft geschüttelten Kölbchen aus der Lösung sich entwickelte.

Vorher hatten wir uns überzeugt, dass die jodometrische Bestimmung nach obiger Gleichung genau ist, indem aus einer Normallösung zehn immer verdünntere Lösungen hergestellt wurden, deren Gehalt sich mit grösster Exaktheit jodometrisch wiederfand, und wir hatten uns ferner überzeugt, dass aus dieser verdünnten Lösung das Monochloramin so wenig flüchtig ist, dass ein Verlust aus dieser Quelle durchaus nicht zu befürchten war.

Die Zersetzungsversuche ergaben nun zunächst die Tatsache, dass die schwach ammoniakalische Lösung, in welcher das Monochloramin anfiel, sich — bei 25° — recht langsam zersetzte, dass aber die Zersetzung ausserordentlich viel lebhafter wurde, wenn infolge der Salzsäurebildung die Lösung sauer geworden war. Die Reaktion ist also eine autokatalytische. Aber es zeigte sich bald, dass

[1]) Einzelheiten in der Dissertation WALTER RINAU, Hannover 1912.

diese Autokatalyse durchaus nicht die einzige Unregelmässigkeit derselben war, es stellte sich vielmehr heraus, dass die von RASCHIG gegebene Gleichung die Umsetzung nur in grossen Zügen wiedergibt.

Aus den Gleichungen

$3\,NH_2Cl = N_2 + 2\,HCl + NH_4Cl$ für die Zersetzung und

$3\,NH_2Cl + 6\,HJ = 3\,NH_4Cl + 6\,J$ für die jodometrische

Bestimmung folgt, dass wenn die erstere exakt gilt, die Abnahme der Äquivalente Jod bzw. die aus ihr abgeleitete halb so grosse Abnahme der Mole Monochloramin, zu der Zunahme der Mole Salzsäure und der Mole Stickstoff sich wie 6 bzw. 3:2:1 verhalten muss.

Das war nun nur sehr teilweise der Fall.

Die Reaktion vollzieht sich deutlich in zwei zeitlich einander folgenden Stufen; während der ersten, die bis etwa 50 % Umsetzung dauert, ist das Verhältnis der drei Stoffe recht exakt das von RASCHIGs Gleichung verlangte, danach treten ganz grobe Abweichungen auf und auch die Geschwindigkeit der Umsetzung zeigt ganz merkwürdige Unregelmässigkeiten.

Zur Veranschaulichung mögen einige Versuche dienen, die in den folgenden Tabellen und Kurven wiedergegeben sind.

In diesen Versuchen ist, wie schon erwähnt, das Monochloramin durch Titration des aus saurer Jodkaliumlösung freigemachten Jods bestimmt worden; 10 cm³ wurden jeweils als Probe entnommen, die angegebenen Kubikzentimeter $^1/_{10}$ norm. Thio bedeuten daher Milliäquivalente auf 100 cm³ Lösung; halbiert geben sie Millimole noch vorhandenen Chloramins.

Zur Ansäuerung wurden jedesmal 50 cm³ $^1/_{10}$ norm. Salzsäure zugesetzt, von denen durch die Umsetzung mit Monochloramin ebenso viele Kubikzentimeter verbraucht wurden, wie Kubikzentimeter $^1/_{10}$ norm. Thio zur Titration des Jods nötig waren. Findet man daher beim Titrieren mit $^1/_{10}$ norm. Baryt weniger Säure als 50 cm³ norm. Thio, so war von vornherein Ammoniak vorhanden, findet man mehr, so war die Lösung sauer. So sind die Kubikzentimeter $^1/_{10}$ norm. HCl berechnet worden, die wiederum ohne weiteres die Millimole HCl in 100 cm³ der Chloraminlösung angeben.

Der entwickelte Stickstoff ist in Kubikzentimetern bei der jeweiligen Beobachtungstemperatur angegeben. Nur bei Versuch II ist er auch auf Millimole, entwickelt aus 100 cm³ Chloraminlösung umgerechnet. Dieser Versuch ist der einzige, bei welchem dieselbe Chloraminlösung zur Verfolgung durch die Titration und durch die Stick-

stoffentwicklung benutzt wurde, bei den übrigen Versuchen hat daher die Umrechnung keinen Sinn.

Tabelle 1. Versuch II. Verschwinden von Chloramin, Auftreten von Salzsäure.

Zeit	$^1/_{10}$ norm. $Na_2S_2O_3$	$^1/_{10}$ norm. $Ba(OH)_2$	$^1/_{10}$ norm. HCl
$0^h\ 00'$	29·87	19·61	− 0·52
$0^h\ 30'$	29·52	20·26	− 0·22
$1^h\ 30'$	28·40	21·58	− 0·02
$2^h\ 30'$	23·73	27·74	+ 1·47
$3^h\ 00'$	16·65	37·15	+ 3·80
$3^h\ 30'$	15·36	38·50	+ 3·86
$4^h\ 00'$	6·06	50·35	+ 6·41
$4^h\ 30'$	3·48	52·46	+ 5·94
$5^h\ 00'$	2·73	53·14	+ 5·87
$6^h\ 15'$	2·09	54·01	+ 6·10
:	:	:	:
$37^h\ 00'$	0·45	57·95	+ 8·40

Auftreten von Stickstoff.

Zeit	cm³	Millimole	Zeit	cm³	Millimole
$0^h\ 00'$	0·00	0·06	$3^h\ 30'$	55·95	2·33
$0^h\ 30'$	1·50	0·11	$3^h\ 45'$	56·90	3·05
$1^h\ 00'$	2·82	0·19	$4^h\ 00'$	74·20	3·82
$1^h\ 30'$	4·60	0·27	$4^h\ 15'$	93·25	3·99
$2^h\ 00'$	6·60	0·67	$4^h\ 30'$	97·50	4·03
$2^h\ 30'$	16·30	1·26	$4^h\ 45'$	98·45	4·07
$2^h\ 45'$	30·80	1·90	$5^h\ 00'$	99·55	4·08
$3^h\ 00'$	46·28	2·29	∞	100·60	4·12

Das Kurvenbild Fig. 1 lässt noch deutlicher als die Tabellen den ganz ungewöhnlichen Gang der Reaktion hervortreten. Dass die Reaktion autokatalytisch anläuft, ist nichts besonderes; aber sie zeigt auch im weiteren Verlauf eine sehr merkwürdige Erscheinung: ihre Geschwindigkeit lässt stark nach, wenn ungefähr die halbe Substanz verbraucht ist, um nach einer kleinen Erholungspause mit grosser Lebhaftigkeit wieder einzusetzen. Das gilt für das Verschwinden des Chloramins und das Auftreten von Stickstoff; die Salzsäure zeigt darüber hinaus noch die Sonderbarkeit, dass ihre Menge in der Gegend dieser Pause sogar zeitweilig zurückgeht.

Bei diesem Versuch ist das Gebiet des Aufhörens und Wiederbeginnens der Reaktion nicht besonders beachtet worden. Das ist dann bei späteren geschehen. Von diesen seien noch die Versuche IV, V und VI mitgeteilt.

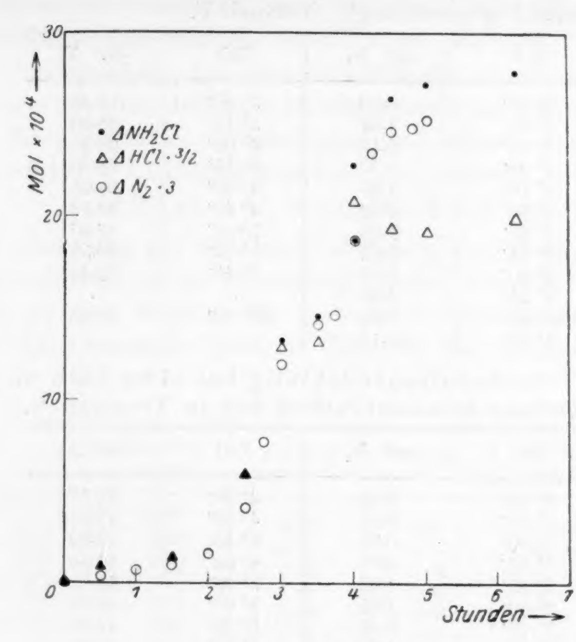


Fig. 1. Versuch II.

Tabelle 2. Versuch IV.

Zeit	1/10 norm. $Na_2S_2O_3$	1/10 norm. $Ba(OH)_2$	1/10 norm. HCl
0h 00′	25·75	22·69	— 1·56
0h 30′	25·25	23·44	— 1·31
1h 00′	25·09	23·56	— 1·35
2h 15′	24·26	24·53	— 1·27
3h 00′	23·76	25·15	— 1·09
3h 45′	23·25	26·13	— 0·62
4h 30′	22·60	26·88	— 0·52
5h 30′	21·52	28·41	— 0·07
6h 00′	19·99	30·40	+ 0·39
6h 30′	15·77	36·03	+ 1·80
6h 45′	13·79	38·71	+ 2·50
7h 00′	12·73	40·02	+ 2·75
7h 15′	12·25	40·88	+ 3·13
7h 30′	12·07	40·94	+ 3·01
7h 45′	11·97	41·04	+ 3·01
8h 00′	10·99	42·15	+ 3·14
8h 15′	7·86	45·33	+ 3·19
8h 30′	4·65	48·53	+ 3·18
8h 45′	2·90	50·22	+ 3·12
·	·	·	·
49h 00′	0·61	55·27	+ 5·88

Tabelle 2 (Fortsetzung). Versuch V.

Zeit	cm³ N_2	Zeit	cm³ N_2
$0^h\ 00'$	0·00	$3^h\ 30'$	23·45
$0^h\ 30'$	1·04	$3^h\ 45'$	25·90
$0^h\ 45'$	1·45	$4^h\ 00'$	26·40
$1^h\ 00'$	1·70	$4^h\ 15'$	28·30
$1^h\ 15'$	1·80	$4^h\ 30'$	38·05
$1^h\ 30'$	2·00	$4^h\ 45'$	46·80
$1^h\ 45'$	2·38	$5^h\ 00'$	49·80
$2^h\ 15'$	3·25	$5^h\ 15'$	50·35
$2^h\ 30'$	3·70	$5^h\ 45'$	51·45
$2^h\ 45'$	4·50	.	.
$3^h\ 00'$	7·82	$38^h\ 00'$	55·05
$3^h\ 15'$	16·17		

Versuch VI. Stickstoffentwicklung bei etwa halb so grosser Anfangskonzentration wie in Versuch V.

Zeit	cm³ N_2	Zeit	cm³ N_2
$0^h\ 00'$	0·00	$4^h\ 30'$	12·13
$1^h\ 30'$	0·22	$4^h\ 38'$	12·25
$2^h\ 00'$	0·38	$4^h\ 45'$	12·50
$2^h\ 30'$	0·75	$4^h\ 53'$	12·55
$2^h\ 45'$	1·05	$5^h\ 00'$	12·75
$3^h\ 00'$	1·55	$5^h\ 08'$	12·75
$3^h\ 15'$	2·60	$5^h\ 23'$	12·85
$3^h\ 30'$	4·70	$5^h\ 30'$	13·20
$3^h\ 45'$	7·60	$5^h\ 38'$	14·00
$4^h\ 00'$	10·20	$5^h\ 45'$	15·10
$4^h\ 08'$	11·00	$6^h\ 00'$	16·75
$4^h\ 15'$	11·58	$6^h\ 15'$	19·25
$4^h\ 23'$	11·98	$6^h\ 30'$	20·95

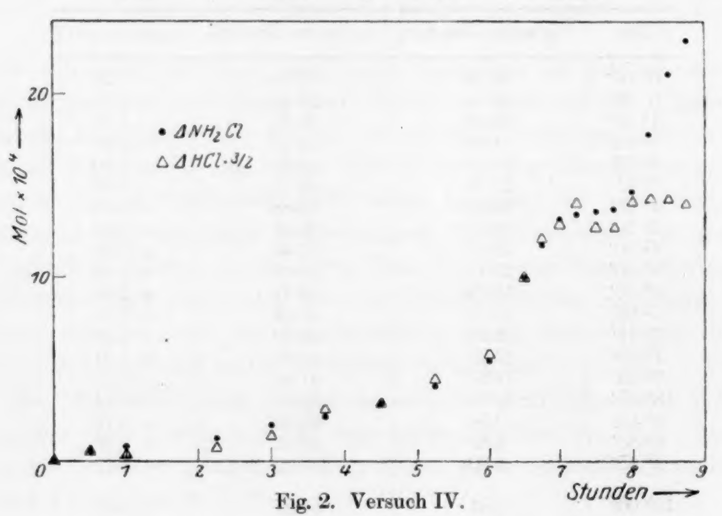


Fig. 2. Versuch IV.

In all diesen Versuchen wird die eigenartige Zersetzung des Monochloramins unverkennbar durch stets gleichartig verlaufende Kurven wiedergegeben. Aus dem Vergleich der gleichzeitigen Änderungen des Titers für Jod und Salzsäure und des Stickstoffes folgt, dass die Reaktion in ammoniakalischer und schwach saurer Lösung zunächst nach der Gleichung von RASCHIG verläuft:

$$3\,NH_2Cl = N_2 + NH_4Cl + 2\,HCl.$$

Diese Gleichung gilt aber nicht mehr von dem Punkt ab, wo die zweite Beschleunigung der Umsetzung erfolgt. Die folgende Tabelle zeigt das, an dem Material des Versuchs IV sehr deutlich für die Abnahme des Chloramins und die Zunahme der Salzsäure.

Tabelle 3.

t	$NH_2Cl = {}^1/_2\,Na_2S_2O_3$	$\Delta\,NH_2Cl$	$\Delta\,HCl$	$\frac{\Delta\,NH_2Cl}{\Delta\,HCl}$
0	12·88			
465	5·99	6·89	4·57	3 : 2·0
480	5·50	0·49	0·13	3 : 0·8
495	3·93	1·57	0·05	3 : 0·1
510	2·33	1·60	− 0·03	3 : $<$ 0
565	1·45	0.88	− 0·06	3 : $<$ 0
∞	0·31	1·15	2·59	3 : 6·8

Von der Mitte des Versuchs an geht also die Salzsäurebildung dem Verschwinden des Monochloramins durchaus nicht mehr parallel: sie ist zuerst viel zu gering, dann sogar negativ und zum Schluss sehr grosse relative Werte anzunehmen. Anders liegen die Verhältnisse für die Stickstoffentwicklung. Hier zeigt Tabelle 4 die Verhältnisse zwischen verschwindendem Chloramin und auftretendem Stickstoff am Material des Versuches III.

Tabelle 4.

t	NH_2Cl	$\Delta\,NH_2Cl$	N_2	$\Delta\,N_2$	$NH_2Cl : N_2$
0	14·94		0		
180	8·33	6·61	2·29	2·29	3 : 0·86
235	5·36	2·97	3·05	0·86	3 : 0·87
270	1·74	3·62	4·03	0·98	3 : 0·81

Wie diese Tabelle und anschaulicher die Kurve Fig. 1 zeigt, laufen hier beide Grössen parallel. Die Stickstoffentwicklung ist durchweg etwas zu klein; und das ist ohne weiteres zu verstehen aus der Tatsache, dass der Versuch zur Verfolgung durch Titration

und der für die Stickstoffmessung nicht ganz gleichzeitig angesetzt werden können. So ist vor dem letzteren schon ein wenig Zersetzung eingetreten, und die Lösung kann daher nicht mehr den dem ursprünglichen Chloramin entsprechenden Stickstoff entwickeln. Ein späterer Versuch, bei dem die beiden Messreihen aus einer eisgekühlten Vorratslösung möglichst gleichzeitig angesetzt waren, ergab 13·40 Millimole verschwundenes Chloramin und 4·51 Millimole entstandenen Stickstoff, sehr genau im Verhältnis 3 : 1, wobei die, hier ausschliesslich verfolgte, Stickstoffkurve wieder den typischen Verlauf zeigt.

Eine Deutung dieser Abweichungen dürfte nun darin zu suchen sein, dass das Monochloramin neben der Zersetzung in saurer Lösung eine Umlagerung in Dichloramin und in Chlorstickstoff erfährt. Wenn diesen Umlagerungen schnell die Zersetzung dieser hochgechlorten Ammoniake folgt, so führt das zu den beobachteten Verhältnissen.

Für Dichloramin hätten wir

$$\begin{array}{ll} \text{I} & 4NH_2Cl + 2HCl = 2NH_4Cl + 2NHCl_2 \\ \text{II} & 2NHCl_2 = N_2 + 2HCl + Cl_2 \\ \hline \text{Summe} & 4NH_2Cl = 2NH_4Cl + N_2 + Cl_2 \end{array}$$

d. h. bei der Analyse ein Verschwinden von 6 Äquivalenten Jod, Auftreten von 1 Mol Stickstoff und keine Änderung der Salzsäure.

Für Chlorstickstoff gälte

$$\begin{array}{ll} \text{I} & 6NH_2Cl + 4HCl = 4NH_4Cl + 2NCl_3 \\ \text{II} & 2NCl_3 = N_2 + 3Cl_2 \\ \hline \text{Summe} & 6NH_2Cl + 4HCl = 4NH_4Cl + N_2 + 3Cl_2 \end{array}$$

d. h. wieder Verschwinden von 6 Äquivalenten Jod, Auftreten von 1 Mol Stickstoff, aber diesmal gleichzeitiger Verbrauch von 4 Molen Salzsäure.

Das bei diesen Umsetzungen auftretende Chlor liess sich tatsächlich beobachten: wenn der entwickelte Stickstoff in Natronlauge geleitet wurde, so konnte es als Hypochlorit nachgewiesen werden — aber die entweichende Menge des Chlors war sehr gering. Das Chlor bleibt natürlich nicht dauernd erhalten, sondern regeneriert wieder mit dem Chlorammonium gechlorte Ammoniake. Die Zersetzung würde dann schliesslich in summa nach der Raschigschen Gleichung verlaufen, verschwundener Oxydationswert, entstandene Salzsäure und Stickstoff müssten im richtigen Verhältnis zueinander stehen.

Diesem Schluss widerspricht nun die Beobachtung, dass die gebildete Salzsäure auch bei $t = \infty$ hinter dem theoretischen Wert

zurückbleibt. Aber der Widerspruch ist scheinbar; das $t = \infty$ der angeführten Versuche betrug maximal 50 Stunden (bei 25°) und das ist einer so verzögerten Reaktion wie dieser Salzsäurebildung gegenüber noch nicht lange genug. Als die gleiche Zeit bei 40° angewandt wurde — in dem S. 137/138 erwähnten Versuch, bei dem übrigens die Monochloraminlösung im zugeschmolzenen Röhrchen gehalten wurde —, wurden aus 13·40 Millimolen verschwindenden Chloramins 8·77 Milimole *HCl* gebildet, statt der aus der ersten Zahl sich ergebenden 8·94, und das kann, da ja natürlich auch hier die Beobachtung nicht wirklich bei $t = \infty$ ausgeführt wurde, als identisch gelten.

In summa gibt also Raschigs Gleichung den Zerfall des Monochloramins wieder, aber die einzelnen Stadien der Zersetzung verlaufen komplizierter. Diese Reaktionsfolge nun in ihrer Geschwindigkeit zu entwirren, erschien aussichtslos, zumal auch noch die Möglichkeit vorlag, dass der Zerfall der höher gechlorten Ammoniake ihrer Bildung nicht schnell folgt, dass er vielmehr langsamer sein könnte als die des Monochloramins, was mit den beobachteten Beziehungen zwischen den drei Analysendaten ebenfalls durchaus verträglich wäre.

Wir haben daher versucht, die Umsetzung bei konstanter Wasserstoffionkonzentration ablaufen zu lassen, um so zunächst die Komplikation der Autokatalyse zu beseitigen. Dazu wurde, nachdem Puffergemische von Essigsäure und Acetat einen zu geschwinden Ablauf gegeben hatten, in einer Lösung gearbeitet, die an Borax und Borsäure gesättigt war. Die Zersetzung, die jetzt nur an der Stickstoffentwicklung verfolgt wurde, verlief nun durchaus regelmässig und zwar nach der zweiten Ordnung in bezug auf Chloramin. Hierbei fielen die ersten Konstanten immer ein wenig zu klein aus, weil die Sättigung an Borsäure zunächst nicht ganz vollständig war — es wurde zu einem längere Zeit geschüttelten Gemisch von 50 cm³ Wasser Borsäure und Borax 100 cm³ Monochloraminlösung zugegeben, die sich ja dann erst sättigen mussten —, aber danach waren sie ausgezeichnet konstant und auch von der Anfangskonzentration unabhängig.

Ich führe nur einen Versuch als Beispiel an, in dem bei 15° aus 150 cm³ Lösung insgesamt 39·4 cm³ Stickstoff entwickelt wurden.

Zwei Versuche mit einer Gesamtmenge des entwickelten Stickstoffs von 65·3 bzw. 71·5, also mit etwa der doppelten Anfangskonzentration lieferten 0·00382 und 0·00393; im Mittel wurden daher für k bei 15° 0·000385 gefunden.

Tabelle 5.

Zeit	cm³ N_2	$k_2 = \frac{1}{t} \frac{x}{a(a-x)}$
0′	0·0	
2′	1·1	0·000364
4′	2·1	0·000357
6′	3·2	0·000373
8′	4·2	0·000378
10′	5·2	0·000386
12′	6·1	0·000387
17′	8·1	0·000387
22′	9·9	0·000387
27′	11·5	0·000387
32′	12·8	0·000382
38′	14·4	0·000385
43′	15·6	0·000386
48′	16·5	0·000380
53′	17·4	0·000377
:	:	$k_2 = 0·000380$
49^h	39·4	

Beobachtungsreihen bei 0° ergaben 0·000103 und 0·000112, im Mittel 0·000108, eine solche bei 25° — die nicht wiederholt wurde, weil die Geschwindigkeit für eine sichere Verfolgung etwas zu gross war — 0·00113.

Diese Versuche sind dann noch in der Weise wiederholt worden, dass zunächst eine wässerige gesättigte Lösung von Borsäure und Borax erzeugt und diese dann mit einer Lösung von Chloramin in Tetrachloräthan geschüttelt wurde. In dieser Lösung allein zersetzte sich die Substanz sehr langsam (in 5 Stunden 2·2 %). Bei der intensiven Schüttelung war dann ständig Verteilungsgleichgewicht eingestellt und es zerfiel praktisch nur das in die wässerige Phase übergetretene Monochloramin. Bei diesen Versuchen waren die k-Werte von Anfang an konstant, im übrigen lieferten sie den beschriebenen gegenüber nichts Neues.

So ergaben alle diese Messungen vom Standpunkt der chemischen Kinetik keine übersichtlichen Ergebnisse, und man kann aus ihnen für den Mechanismus der Reaktion nicht allzuviel ableiten. Wesentlich günstiger liegen die Verhältnisse für ammoniakalische Lösungen, von denen dann in einem nächsten Bericht gesprochen werden soll.

Zusammenfassung.

Der Zerfall von Monochloramin wurde untersucht; die Substanz wurde erhalten in schwach ammoniakalischer Lösung, welche durch die Reaktion bald schwach sauer wurde. Dabei ergab sich ein sehr

merkwürdiger Reaktionsverlauf: die Umsetzung lief autokatalytisch an, hörte in der Gegend des hälftigen Zerfalls fast vollständig auf, um dann in ganz ähnlicher Form wieder zu beginnen und sehr langsam zu Ende zu kommen. Dabei war die RASCHIGsche Gleichung

$$3\,NH_2Cl = NH_4Cl + N_2 + 2\,HCl$$

nur für die erste Hälfte der Umsetzung, und dann wieder für den Endzustand massgebend; in der zweiten Hälfte fehlte zunächst Salzsäure, um erst zum Schluss wieder zu erscheinen. Qualitativ verständlich werden diese Tatsachen dadurch, dass Monochloramin neben dem Zerfall nach obiger Gleichung mit Salzsäure eine Umsetzung zu Dichloramin und Chlorstickstoff erfährt, doch war es unmöglich, aus dieser Vorstellung die ungewöhnlichen Geschwindigkeitsverhältnisse abzuleiten.

In einer mit Borsäure und Borax gesättigten Lösung verlief die Zersetzung nach der zweiten Ordnung.

Berlin, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

Studien über Beiz- und Färbevorgänge.

(VIII. Mitteilung.)

Von

E. Elöd und E. Silva[1]).

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 23. 7 28.)

Problemstellung. — Literaturübersicht. — Das DONNANsche Membrangleichgewicht. — Experimenteller Teil. — Ausgangsmaterialien. — Methodisches. — Versuche mit Hautsubstanz. — Die Quellung der Hautsubstanz. — Beziehungen zur Färberei. — Die Einbadchromgerbung. — Die Beizvorgänge. — Das System Wolle—HCl—H_2O. — Die Quellung der Wolle. — Schlussbetrachtung. — Zusammenfassung.

Problemstellung.

Die Einbadchromgerbung der Blössen, die Zinnbeschwerung der Naturseide, die mineralische Beize der Schafwolle, sowie das Färben tierischer Faserstoffe mit sauren Farbstoffen zeigen in ihrem Verlaufe weitgehende Analogien, welche es als möglich und erwünscht erscheinen lassen die Theorie dieser Vorgänge unter gemeinsamen Gesichtspunkten zu entwickeln. Bei all den angeführten Vorgängen ist die Einwirkung von Säuren auf die Eiweißkörper der Faser als einer der wichtigsten Faktoren zu betrachten. Durch die stofflichen Eigenschaften der genannten Fasermaterialien und ihrem kolloidalen Charakter ist das restlose Erfassen dieser Säurewirkung in ihrem Verlauf erschwert. Als Reaktion im heterogenen System ist ihr Gesamtverlauf aus vielen Teilvorgängen zusammengesetzt. Das weitgehende Ineinandergreifen dieser Teilvorgänge (Sorption, Diffusion, chemische Reaktion usw.) ermöglicht es nicht jeden einzelnen mit genügender Sicherheit zu verfolgen. Nach Erreichen eines Gleichgewichtszustandes in den in Frage stehenden heterogenen Systemen, beherrscht schliesslich das Säurebindungsvermögen der Fasermaterialien (auch Blösse) den gesamten Vorgang. In den von uns diskutierten Fällen wird das Gleichgewicht in Systemen erreicht, welche die Eigenschaften haben, im Sinne der DONNANschen Membrantheorie[2]) einzelne diffusible Ionen in der festen Phase zurückzuhalten. Somit

---

[1]) Auszug aus der Diss. E. SILVA, Karlsruhe 1928. VII. Mitt. E. ELÖD und E. PIEPER, Z. angew. Chem. **41**, 16ff. 1928. [2]) F. G. DONNAN, Z. Elektrochem. **17**, 572. 1911.

liegen für solche Vorgänge die Voraussetzungen für die Gültigkeit der DONNANschen Membrantheorie vor (vgl. weiter unten S. 144).

Wir wollen in vorliegender Arbeit untersuchen, inwieweit es möglich ist mit Hilfe dieser Theorie Aufschlüsse über den Vorgang der Einwirkung von Säuren (zunächst nur Salzsäure) auf Hautsubstanz, Wolle und Seide zu gewinnen, um auf Grund dieser Erkenntnisse Teilvorgänge der Einbadchromgerbung, der Seidenbeschwerung sowie der Beiz- und Färbevorgänge zu erfassen und dann auf den gesamten Vorgang zu erweitern. Gleichzeitig sollen die von H. R. PROCTER und I. A. WILSON[1]) bzw. von J. LOEB[2]) für solche Vorgänge gefundenen Ergebnisse auf ihre Richtigkeit geprüft werden.

Literaturübersicht.

Die Theorie der Membrangleichgewichte und ihre weitgehende experimentelle Bearbeitung verdankt man F. G. DONNAN[3]), der die Gesetze, welche die Ionenverteilung in Anwesenheit einer halbdurchlässigen Membrane regeln, ermittelt hat. Neben einer Reihe von Hinweisen auf Fälle, bei denen diese Art der Ionenverteilung eine Rolle spielt, hat DONNAN auch die Beeinflussung des osmotischen Druckes durch die erwähnte Art der Verteilung der Ionen betont. Die Behandlung der Quellungsvorgänge von diesem Standpunkt ist später von H. R. PROCTER[4]) bzw. von PROCTER und WILSON[5]) auf dieser Grundlage studiert worden. Auf eine ausführliche Wiedergabe der theoretischen Grundlagen der DONNANschen Membrantheorie müssen wir hier verzichten und auf die diesbezügliche Literatur hinweisen[6]).

Auf die eigentümliche Rolle, welche sogenannte halbdurchlässige Membranen bei der Verteilung von diffusiblen Ionen spielen, hat WILHELM OSTWALD schon 1890 hingewiesen[7]).

In Anbetracht dessen, daß man in der Literatur vielfach Mißverständnisse in der Interpretierung der DONNANschen Gesetze und ihrer Konsequenzen findet, seien hier die Bedingungen für das Auftreten eines DONNANschen Gleichgewichtes angeführt. Diese sind[8]):

---

[1]) H. R. PROCTER und J. A. WILSON, Soc. **105**, 333. 1914. **109**, 307. 1916.
[2]) J. LOEB, Die Eiweisskörper. Berlin 1927. S. 44ff. [3]) DONNAN, Z. Elektrochem. **17**, 572. 1911. [4]) PROCTER, Soc. **105**, 333. 1914. [5]) PROCTER und WILSON, Soc. **109**, 307. 1916. [6]) Siehe loc. cit., sowie Chem. Reviews **1**, 73ff. 1925.
[7]) W. OSTWALD, Z. physikal. Chem. **6**, 71. 1890. [8]) Vgl. Chem. Reviews, loc. cit. S. 78.

1. die Existenz eines Gleichgewichts,

2. die Existenz eines bestimmten Zwanges (certain constraints), welcher die freie Diffusion einer oder mehrerer geladenen oder ionisierten Bestandteile verhindert.

In späteren Arbeiten hat DONNAN mit seinen Mitarbeitern[1]) weitere Beweise für die Richtigkeit und Anwendbarkeit dieser Theorie gebracht. Die Anwendung dieser Theorie erfolgte, trotz der bereits von DONNAN betonten Vielseitigkeit und Wichtigkeit bisher nur in wenigen Fällen.

In ihrer Theorie über die Quellung von Gelatine in saurem Medium betonten PROCTER und WILSON (loc. cit.), dass die ungleiche Verteilung der diffusiblen Ionen im System Gelatine—Salzsäure—Wasser nach DONNAN die beobachteten Erscheinungen leicht deuten lässt. Obwohl keine Membrane vorliegt, werden durch die Bildung von Gelatinechlorid die Chlorionen, die sonst diffundieren könnten durch die elektrostatische Wirkung der Gelatinekationen in ihrer Diffusion gehemmt und so durch das gleichzeitige Zurückhalten der Gelatinekationen durch das Gelatinegerüst, eine Art Membranwirkung erzielt. Die Einstellung eines Gleichgewichts

$$\text{Gelatine} + HCl \rightleftarrows \text{Gelatinechlorid} + \text{Wasser}$$

wie es DONNAN verlangt, nehmen PROCTER und WILSON als gegeben an. Sie konnten den Verlauf der Quellung in Abhängigkeit von der Wasserstoffionenkonzentration vorausberechnen und mit dem experimentellen Befund gute Übereinstimmung feststellen. Obwohl ihre Theorie den Quellungsvorgang qualitativ und quantitativ beherrscht, wird sie heute noch nicht allgemein anerkannt (vgl. z. B. A. KÜNTZEL weiter unten).

Auch J. LOEB hat erfolgreich die DONNANsche Theorie, beim Studium der Einwirkung von Säuren bzw. Alkalien auf Gelatine angewendet[2]). Auch auf diese Arbeiten können wir hier nicht ausführlich eingehen, glauben aber einige von den vielfach bestrittenen Ansichten LOEBS in vorliegender Arbeit bestätigt zu haben. Nach seiner Ansicht bilden die Proteine mit Säuren bzw. Alkalien Proteinsalze nach allgemein gültigen stöchiometrischen Gesetzmässigkeiten (vgl. z. B. die Titrationskurven von Gelatinelösungen[3]). Die Auffassung von LOEB wird von DONNAN selbst nicht in allen Punkten geteilt, da die

[1]) Literaturzusammenstellung siehe Chem. Reviews, loc. cit. [2]) J. LOEB, Die Eiweisskörper 1924. [3]) J. LOEB, Die Eiweisskörper 1924. S. 44ff.

Gültigkeit seiner Membrantheorie sich auch dann aufrecht erhalten lässt, wenn die Säuren bzw. Alkalien nur adsorptiv (etwa nach LANGMUIR) von den Proteinen festgehalten werden.

Neuere Arbeiten von P. PFEIFFER[1]) und von H. MEERWEIN[2]) scheinen es zu ermöglichen auch einige Vorgänge, die durch die LOEBschen Ansichten keine Erklärung finden konnten, deuten zu lassen und die Widersprüche aufzuheben. Um ein Beispiel zu nennen, wäre zu erwarten, dass die durch Ameisensäure bewirkte Quellung der Naturseide durch Salzzusatz abnimmt; der Versuch zeigt aber, dass die Quellung der Seide beim Zusatz z. B. von Calciumchlorid stark zunimmt und die Seide schliesslich in Lösung geht. Diese unerwartete Wirkung des Calciumchlorids findet ihre Erklärung in der durch Zugabe von Calciumchlorid erfolgenden Vergrösserung der Wasserstoffionenkonzentration der Ameisensäurelösung[3]).

Wo. PAULI[4]) lehnt die Auffassung von LOEB ab, und erklärt die Änderung der physikalischen Eigenschaften der Eiweisslösungen (Viscosität, osmotischen Druck usw.) durch die Änderung des Dissoziationsgrades der gebildeten Proteinsalze. Hiernach steigt die Menge der dissoziierenden Proteinsalze mit Erhöhung des Säurezusatzes bis zum Erreichen eines maximalen Wertes. Von da ab bewirkt ein weiterer Säurezusatz ein Zurückgehen der elektrolytischen Dissoziation der Proteinsalze und somit eine Abnahme der Zahl der hydratisierbaren Ionen, wodurch dann ein Zurückgehen der Quellung, Viscosität usw. erfolgt. Neuere Arbeiten von PAULI[5]) haben die gegen seine Auffassung angeführten Argumente von LOEB[6]) nicht aufheben können.

Gegen die PROCTERsche Theorie der Gelatinequellung wendete sich vor kurzem A. KÜNTZEL[7]). Wir wollen hier nur auf zwei, wie es uns scheint, prinzipielle Fehler bei der Entwicklung der KÜNTZELschen Überlegungen hinweisen.

a) KÜNTZEL sagt (S. 276 loc. cit.): „Wenn nun PROCTER diese Gleichung zur Auswertung seiner Versuche verwendet, so muss dagegen eingewandt werden, dass die abgeleitete Gleichung vom DONNAN-Membrangleichgewicht die ausdrücklich von DONNAN ange-

[1]) P. PFEIFFER, Z. angew. Chem. **39**, 253. 1926. [2]) H. MEERWEIN, A. **455**, 227. 1927. [3]) Wahrscheinlich bilden sich auch hier Ansolvosäuren im Sinne von MEERWEIN (loc. cit.). [4]) Wo. PAULI, Kolloidchemie der Eiweisskörper 1920. [5]) Wo. PAULI, Kolloid-Ztschr. **40**, 185. 1926. [6]) J. LOEB, loc. cit. S. 135. [7]) A. KÜNTZEL, Kolloid-Ztschr. **40**, 264. 1926.

gebene Voraussetzung in sich birgt, dass auf beiden Seiten der Membran gleiche Mengen von Flüssigkeiten sich befinden."

Es muss hingegen betont werden, dass wenn auch DONNAN der Einfachheit halber die mathematische Ableitung seiner Formeln für den Fall durchgeführt hat, dass auf beiden Seiten der Membrane gleiche Mengen Flüssigkeiten vorhanden waren, um so „x" (Wasserstoff- bzw. Chlorionenmenge die in die Aussenflüssigkeit hinausdiffundiert) direkt in molarer Konzentration zu erhalten, so ist dies keinesfalls eine Bedingung für die Anwendung der von DONNAN abgeleiteten Formeln[1]). Vielmehr ist es möglich, auch bei anderen Verhältnissen der innerhalb und ausserhalb der Membranen vorhandenen Flüssigkeit, sofern man stets mit gemessenen molaren Konzentrationen der Ionen rechnet, wie es z. B. PROCTER tut, die DONNANschen Formeln korrekt anzuwenden.

Auch O. GERNGROSS hat vor kurzem[2]) diese Tatsache übersehen und sich im selben Sinne gegen diese Anwendung der DONNANschen Formel ausgesprochen.

b) Weiterhin (loc. cit. S. 277) berechnet KÜNTZEL die Änderung der Wasserstoffionenkonzentration in der Aussenflüssigkeit des Systems Gelatine-Salzsäurelösung bei Änderung des Flottenverhältnisses. Er nimmt dabei an, dass auch bei beliebiger Änderung des letzteren die Konzentration des Gelatinechlorids konstant bleibt. KÜNTZEL beachtet dabei nicht, dass die Proteinchloride als Salze einer starken Säure mit einer schwachen Base bei steigender Zugabe von Wasser hydrolysieren. Diese Hydrolyse wird, wie wir wissen[3]), durch die Membranwirkung noch verstärkt, so dass alle Überlegungen von KÜNTZEL, bei denen er diese Hydrolyse nicht berücksichtigt, korrektionsbedürftig sind und keinen Beweis gegen die PROCTERsche Theorie darstellen können.

Experimenteller Teil.

I. Herkunft und Reinigung der Ausgangsmaterialien.

Die Hautsubstanz. Es wurden frische Stücke von Kalbsblössen derselben Herkunft und möglichst gleichmässiger Beschaffenheit verwendet, die aus dem technischen Betrieb nach dem Äschern, Enthaaren und Schwenken, ungebeizt ent-

[1]) Bei der Behandlung der hydrolytischen Zersetzung von Salzen durch die Wirkung einer Membran berücksichtigt DONNAN die Veränderung des Flottenverhältnisses. In der Fussnote (Z. Elektrochem. 17, 577. 1911) heisst es: „Ungleiche Volumina von 1 und 2 lassen sich bei den früheren Rechnungen in ähnlicher Weise behandeln". [2]) O. GERNGROSS, Z. angew. Chem. 41, 221. 1928. [3]) Vgl. z. B. Wc. LEWIS, A system of physical Chemistry 2, 337. 1925.

nommen wurden. (Die Blössenstücke wurden in Stöpselflaschen nach Zusatz von Toluol kalt aufbewahrt.)

Zwecks Reinigung wurden etwa 60 g Hautsubstanz, in nicht zu kleinen Stücken, mit viel Wasser wiederholt gewaschen, dann so oft mit $n/130$ norm. Essigsäurelösung behandelt, bis nach 48 Stunden langem Stehenlassen die Essigsäure noch deutlich sauer blieb ($p_H = 4{\cdot}2$). Danach wurden sie jeweils 24 Stunden lang in destilliertem Wasser und zuletzt in Leitfähigkeitswasser unter gelegentlichem Umrühren stehen gelassen. Die letzte Behandlung wurde so oft wiederholt, bis der p_H-Wert des Waschwassers auf dem Wert von 5·3 konstant blieb. (Isoelektrischer Punkt.) Ein Schütteln der Hautsubstanz während des Waschens ist vermieden worden, um ihre Struktur möglichst zu erhalten. Die gereinigte Hautsubstanz hatte einen maximalen Aschengehalt von 0·1 %. Bei der Reinigung bilden sich zuerst Calcium-[1]) und Proteinacetat im Innern der Haut. Nach der DONNANschen Theorie muss sich die Konzentration der Calciumionen im Innern der Haut zu derjenigen der Aussenflüssigkeit so verhalten wie die Quadrate der entsprechenden Wasserstoffionenkonzentrationen. Da diese viel kleiner ist innen als aussen, müssen die Calciumionen in die äussere Lösung hinausdiffundieren. Nach genügend langer Behandlung mit Essigsäure sind in der Haut nur noch Proteinacetate. Diese werden durch das folgende Waschen hydrolysiert und die Essigsäure entfernt.

Die Wolle (feiner ungebleichter Kammzug, Kreuzzucht) wurde nach dem Entfetten in stark verdünnter Ammoniaklösung ($p_H = 8{\cdot}5$), dann öfters mit destilliertem Wasser (reichliche Mengen) gewaschen. Hierauf, wie die Hautsubstanz, mit $n/130$ norm. Essigsäure behandelt und endlich mit destilliertem Wasser und Leitfähigkeitswasser mehrere Tage lang entsäuert. Bringt man die so gereinigte Wolle, die einen Aschengehalt von 0·1 % zeigt, in Leitfähigkeitswasser ($p_H = 5{\cdot}8$ bis 6·4), so stellt sich der p_H-Wert des Wassers auf 4·9 ein (isoelektrischer Punkt).

Methodisches.

Für die Wasserstoffionenkonzentrationsmessungen haben wir die gewöhnliche elektrometrische Methode (POGGENDORFFsche Anordnung) angewendet, mit einem Capillarelektrometer als Nullinstrument. Die Empfindlichkeit der Apparatur betrug 0·4 Millivolt. Die Messungen sind mit der Chinhydronelektrode, die sich hierzu gut geeignet hat, durchgeführt worden. Gearbeitet wurde nach den Vorschriften von MICHAELIS[2]), CLARK[3]) und BIILMANN[4]). Die Richtigkeit der Bezugselektrode (gesättigte Kalomelelektrode) ist mit der Chinhydronelektrode und Standardacetat nach MICHAELIS, die Messungen mit Hilfe der Wasserstoffelektrode, öfters kontrolliert worden. Die Quellungsbestimmungen ergaben sich aus der Gewichtszunahme nach dem Abzentrifugieren (5 Minuten). Die Zentrifuge, die uns acht Proben gleichzeitig abzentrifugieren erlaubte, hatte einen Radius von 9 cm und eine Umdrehungszahl von 1800 U/Min. Bei Versuchsreihen mit mehr als acht Proben wurde das Zentrifugieren in zwei Partien unter denselben Bedingungen durchgeführt. Bei jeder Serie wurde zum Vergleich eine in Leitfähigkeitswasser mit gemessenem p_H getauchte Probe mitlaufen gelassen und auf deren Quellungswert die anderen bezogen. Die

[1]) Hauptbestandteil der Asche. [2]) MICHAELIS, Praktikum der physikalischen Chemie 1926. [3]) CLARK, The Determination of hydrogen ions 1925. [4]) BIILMANN, Bull. Soc. chim. 41, 213. 1927.

Feuchtigkeitsbestimmungen der Seide und der Wolle wurden auf eine mitlaufende Probe, deren Trockengewicht bekannt war, und die in demselben verschlossenen Gefäss (Stöpselflasche) mit dem entsprechenden Versuchsmaterial aufbewahrt wurden, bezogen.

II.

Es ist schon lange bekannt, dass die animalischen Fasern Seide und Wolle, sowie die Hautsubstanz imstande sind, Säuren zu binden[1]). Versuche von LOEB (loc. cit. S. 44) haben es sichergestellt, dass zwischen Gelatine und Säuren sich chemische Verbindungen nach stöchiometrischen Verhältnissen bilden. Zu demselben Schluss kommt P. BARY (loc. cit. S. 112), wenn er frühere, von verschiedenen Autoren gemachte Versuche über das Säurebindungsvermögen von Wolle im Sinne der LOEBschen Auffassung auswertet. Um die zweite Bedingung für das Membrangleichgewicht (vgl. weiter oben S. 144) zu erfüllen, wollen wir annehmen, dass die Hautsubstanz, Wollfaser sowie die Naturseide dieselbe Membranwirkung ausüben wie die Gelatine nach PROCTER. Zu dieser Annahme sind wir durch die vielfachen Analogien im chemischen Verhalten und Beschaffenheit zwischen diesen Faserstoffen und der Gelatine berechtigt.

Ob die erste Bedingung (Einstellung eines Gleichgewichtzustandes) auch erfüllt ist, war aus der Literatur nicht klar zu ersehen. Ein exaktes Gleichgewicht kann man nicht erwarten, weil diese in Frage stehenden Materialien bei der Behandlung mit Säuren einen Abbau erleiden. Ein annäherndes Gleichgewicht wird jedoch zu erreichen sein. PROCTER und WILSON nehmen es bei der Gelatine an. Nach K. H. MEYER und H. FICKENTscher[2]) liegt bei dem System Wolle—Säure eine Salzbildung und ein hydrolytisches Gleichgewicht vor. Diese Annahme wurde für die Ameisensäure auch bewiesen. Die Tatsache, dass bei verdünnten Säurelösungen, im System Wolle—Säure das Massenwirkungsgesetz nicht gilt, erklären diese Autoren mit der Annahme, dass in der Wolle ein Gemenge verschieden stark basischer Gruppen vorliegt. Diese Annahme, für welche Beweise noch fehlen, scheint uns nicht nötig zu sein (vgl. weiter unten). Durch die Verteilung der Ionen nach DONNAN gestaltet sich die Hydrolyse ganz anders als in reinen Lösungen.

---

[1]) Literaturzusammenstellung bis 1907 bei C. G. SCHWALBE, Moderne Theorien der Färberei 1907. Von da ab bei P. BARY, Les Fibres Textiles et la Teinture 1927, sowie bei WILSON (J. A.), Die moderne Chemie in der Lederfabrikation 1925.

[2]) MELLIANDS Textilberichte 7, 605. 1926.

Um zu sehen ob ein wirkliches Gleichgewicht vorhanden ist, haben wir es für notwendig gehalten, die Systeme Salzsäure—Hautsubstanz, Salzsäure—Wolle und Salzsäure—Seide systematisch zu studieren und zwar im Gebiete von etwa $p_H = 1 \cdot 0$ bis zum isoelektrischen Punkt, in welchem sich die Vorgänge: Färben mit Säurefarbstoffen bzw. Beizen und die Einbadchromgerbung in der Praxis abspielen (die Untersuchungen von K. H. Meyer und H. Fickentscher liegen nur im Gebiete zwischen $p_H = 1 \cdot 5$ bis $2 \cdot 5$). Bei diesem Studium war für uns von Interesse, nach dem Erreichen des praktischen Gleichgewichts: a) die Wasserstoff- bzw. die Chlorionenkonzentration im Innern des Gels; b) die Ionenkonzentration in der Flotte, die mit den behandelten Faserstoffen im Gleichgewicht waren und c) den entsprechenden Quellungsgrad zu ermitteln. Wir haben folgendermassen gearbeitet:

a) Eine gewogene Probe des Ausgangsmaterials wurde solange in n cm³ Säurelösung gelassen, bis, wie durch Vorversuche unter Berücksichtigung der Zeit festgestellt, keine Säure mehr gebunden wurde. Aus den vor und nach dieser Behandlung gemessenen p_H-Werten der Lösung, dem Flottenverhältnis und dem Quellungsgrade, kann man die Chlorionenkonzentration im Innern des Gels berechnen (vgl. weiter unten). Die Chlorionenkonzentration in der Flotte (von kleinen Mengen Abbauprodukten, die in Lösung gingen, abgesehen) war hiermit auch bekannt. Dann wurden die Proben zur Bestimmung des Quellungsgrades[1]) bei den entsprechenden p_H-Werten zentrifugiert und gewogen.

b) Die so behandelten Proben, die nunmehr Proteinsalze enthielten, wurden in die gleiche Menge (n cm³) Leitfähigkeitswasser gelegt und wieder solange darin gelassen, bis Gleichgewicht eingetreten war. Durch Messung der Wasserstoffionenkonzentration in der Flotte erhält man wieder auch den Wert für die Chlorionenkonzentration in der Flotte. Aus der Differenz zwischen diesem und dem vorhin ermittelten Wert der Chlorionenkonzentration im Innern des Gels unter Berücksichtigung des Flottenverhältnisses und des Quellungsgrades ergibt sich die im Innern des Gels sich einstellende Chlorionenkonzentration. Wenn bei dem besprochenen Vorgang sich ein Gleichgewicht eingestellt hat, mussten wir in beiden Fällen (den ersten bezeichnen wir als „Protein + HCl“, den zweiten als „Proteinchlorid + H_2O“) bei denselben Endwerten der Wasserstoffionenkonzentration in der Flotte, auch dieselbe Chlorionenkonzentration im Innern des Gels erhalten. Es ergab sich (vgl. Fig. 1), dass die für beide Fälle erhaltenen Kurven innerhalb der Fehlergrenze aufeinanderfallen.

Versuche mit Hautsubstanz.

Von der, wie oben angegeben, gereinigten Hautsubstanz, die unter toluolhaltigem Wasser aufbewahrt wurde, haben wir für jeden Versuch Stücke verwendet,

[1]) Unter Quellungsgrad wollen wir das Vielfache des trockenen Gewichtes nach der Behandlung verstehen. Beispiel: Eine Probe von 0·5 g trockener Substanz hatte nach dem Zentrifugieren ein Gewicht von 2·5 g, ihr Quellungsgrad ist also $2 \cdot 5 : 0 \cdot 5 = 5$.

die 0·5 g Trockensubstanz entsprachen. Die Haut wurde zwischen Filtrierpapier von überschüssigem Wasser befreit, das Trockengewicht durch Trocknen einer Parallelprobe bei 105° C ermittelt und dementsprechend das Versuchsmaterial eingewogen. Die Proben sind dann in ausgedämpfte Erlenmeyerkolben gebracht worden, 10 cm³ Salzsäure verschiedener bekannter p_H-Werte hinzugefügt und 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Vorversuche haben gezeigt, dass nach 24 Stunden zwar weitere Säuremengen gebunden werden, aber nur in so geringen Mengen, dass man praktisch das Gleichgewicht bereits erreicht hat. Nach Bestimmung des End-p_H-Wertes der Säurelösungen und des Quellungsgrades der so behandelten Proben wurden diese in je 10 cm³ Leitfähigkeitswasser (p_H = 5·8 bis 6·4) 24 Stunden lang eingelegt und dann die End-p_H-Werte der Flotten, sowie die Quellungsgrade gemessen. Diese Werte sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1.

Vers.-Nr.	„Protein + HCl“			„Proteinchlorid + H_2O“	
	p_H-Wert der Flotte vor	p_H-Wert der Flotte nach	Quellungsgrad	End-p_H-Wert der Flotte	Quellungsgrad
1	0·80	0·93	4·16	1·75	4·75
2	0·88	1·06	4·41	1·86	4·95
3	0·96	1·19	4·67	1·94	5·27
4	1·05	1·32	4·94	2·01	5·40
5	1·34	1·89	6·18	2·21	6·25
6	1·73	2·67	5·96	2·76	5·66
7	2·04	3·11	4·65	3·18	5·00
8	2·32	3·46	4·24	3·50	4·24
9	2·61	3·79	3·62	3·91	3·93
10	2·91	4·18	3·31	4·35	3·28
11	3·21	4·71	3·21	4·98	2·92
12	3·49	4·86	3·16	5·06	3·20
13	3·84	5·12	3·10	5·11	2·95

Aus den in dieser Tabelle angegebenen Werten lässt sich für jeden p_H-Wert der Flotte die entsprechende Chlorionenkonzentration im Innern des Gels berechnen (es wird stets angenommen, dass das Proteinchlorid vollständig dissoziiert vorliegt). Diese Berechnung sei an einem Beispiel erläutert.

Im Versuch 7 ist der ursprüngliche p_H-Wert 2·04, der End-p_H-Wert 3·11. Die entsprechenden Wasserstoffionenkonzentrationen bzw. Chorionenkonzentrationen (wir sehen von eventuell in Lösung gegangenen Abbauprodukten ab) betragen $0·91 \cdot 10^{-2}$ und $0·078 \cdot 10^{-2}$ Mol/Liter. Bei einer Flottenmenge von einem Liter würde die Differenz ($0·91 \cdot 10^{-2} - 0·078 \cdot 10^{-2} = 0·832 \cdot 10^{-2}$ Mol/Liter) die von der Hautsubstanz festgehaltene Menge direkt in Molen Chlorionen ergeben. Da wir nur 10 cm³ Flotte angewandt haben, beträgt diese Menge nur $0·83 \cdot 10^{-4}$ Mole. Bei einer Verteilung dieser Menge auf einen Liter Gel, wäre die Chlorionenkonzentration ebenfalls gleich in Mol/Liter ausgedrückt. Bei dem gemessenen Quellungsgrad von 4·65 und somit dem Gelvolumen von 2·32 cm³, müssen wir den Wert von $0·83 \cdot 10^{-4}$

mit $\frac{1000}{2\cdot32} = 430$ multiplizieren und bekommen für die Chlorionenkonzentration im Innern des Gels $0\cdot358 \cdot 10^{-2}$ Mol/Liter (diesen bezeichnen wir mit $y + z$)[1].

Nun wollen wir den entsprechenden Wert im Gleichgewicht bei der Einwirkung von Wasser auf Proteinchlorid berechnen: Die absolute Menge an Chlorionen, die von dem Gel festgehalten war, beträgt $0\cdot83 \cdot 10^{-4}$ Mole. Der End-p_H-Wert der Flotte ergibt sich zu 3·18, was einer Wasserstoffionenkonzentration von $0\cdot066 \cdot 10^{-2}$ Mol/Liter entspricht; unter Berücksichtigung des Flottenverhältnisses beträgt die Menge der abgegebenen Wasserstoff- bzw. Chlorionen $0\cdot066 \cdot 10^{-4}$ Mole, von der vorher vorhandenen Menge ($0\cdot832 \cdot 10^{-4}$) abgezogen, ergeben sich $0\cdot766 \cdot 10^{-4}$ Mole. Für den ermittelten Quellungsgrad 5·0 müssen wir diesen Wert mit $\frac{1000}{2\cdot50} = 400$ multiplizieren und erhalten so $0\cdot306 \cdot 10^{-1}$ Mol/Liter $= y + z$, bei einem p_H-Wert in der Flotte von 3·18. Die auf diese Art berechneten Werte findet man in der folgenden Tabelle 2.

Tabelle 2.

Vers.-Nr.	„Protein + HCl"			„Proteinchlorid + H_2O"		
	p_H-Wert in der Flotte	x in Mol/Liter	$y + z$ in Mol/Liter	p_H-Wert in der Flotte	x in Mol/Liter	$y + z$ in Mol/Liter
1	0·93	0·12	$1\cdot90 \cdot 10^{-1}$	1·75	$0\cdot17 \cdot 10^{-1}$	$0\cdot88 \cdot 10^{-1}$
2	1·06	$0\cdot87 \cdot 10^{-1}$	$1\cdot94 \cdot 10^{-1}$	1·86	$0\cdot14 \cdot 10^{-1}$	$1\cdot08 \cdot 10^{-1}$
3	1·19	$0\cdot64 \cdot 10^{-1}$	$1\cdot93 \cdot 10^{-1}$	1·94	$0\cdot12 \cdot 10^{-1}$	$1\cdot17 \cdot 10^{-1}$
4	1·32	$0\cdot48 \cdot 10^{-1}$	$1\cdot65 \cdot 10^{-1}$	2·01	$0\cdot98 \cdot 10^{-2}$	$1\cdot07 \cdot 10^{-1}$
5	1·89	$0\cdot13 \cdot 10^{-1}$	$1\cdot12 \cdot 10^{-1}$	2·21	$0\cdot61 \cdot 10^{-2}$	$0\cdot87 \cdot 10^{-1}$
6	2·67	$0\cdot21 \cdot 10^{-2}$	$0\cdot55 \cdot 10^{-1}$	2·76	$0\cdot17 \cdot 10^{-2}$	$0\cdot52 \cdot 10^{-1}$
7	3·11	$0\cdot78 \cdot 10^{-3}$	$0\cdot36 \cdot 10^{-1}$	3·18	$0\cdot66 \cdot 10^{-3}$	$0\cdot31 \cdot 10^{-1}$
8	3·46	$0\cdot35 \cdot 10^{-3}$	$0\cdot27 \cdot 10^{-1}$	3·50	$0\cdot32 \cdot 10^{-3}$	$0\cdot20 \cdot 10^{-1}$
9	3·79	$0\cdot17 \cdot 10^{-3}$	$0\cdot13 \cdot 10^{-1}$	3·91	$0\cdot12 \cdot 10^{-3}$	$0\cdot11 \cdot 10^{-1}$
10	4·18	$0\cdot66 \cdot 10^{-4}$	$0\cdot072 \cdot 10^{-1}$	4·35	$0\cdot45 \cdot 10^{-4}$	$0\cdot070 \cdot 10^{-1}$
11	4·78	$0\cdot17 \cdot 10^{-4}$	$0\cdot042 \cdot 10^{-1}$	4·98	$0\cdot11 \cdot 10^{-4}$	$0\cdot042 \cdot 10^{-1}$
12	4·86	$0\cdot14 \cdot 10^{-4}$	$0\cdot016 \cdot 10^{-1}$	5·06	$0\cdot87 \cdot 10^{-5}$	$0\cdot014 \cdot 10^{-1}$
13	5·12	$0\cdot76 \cdot 10^{-5}$	$0\cdot008 \cdot 10^{-1}$	5·11	$0\cdot78 \cdot 10^{-5}$	$0\cdot007 \cdot 10^{-1}$

x ist die Wasserstoff- bzw. Chlorionenkonzentration im Mol/Liter in der Flotte; $y + z$ die Chlorionenkonzentration im Gel im Mol/Liter, nach Erreichen des Gleichgewichts.

Wie man aus der Tabelle 2 und der graphischen Darstellung Fig. 1 sieht, stellt sich im untersuchten Gebiet ein Gleichgewicht ein. Dementsprechend sind die Endwerte der Chlorionenkonzentration im Innern des Gels in den beiden Fällen (von links nach rechts bzw. von rechts nach links in der Gleichung

$$\text{Protein} + HCl \rightleftarrows \text{Proteinchlorid} + H_2O$$

[1]) Bei der Auswertung der Versuche 1 bis 5 wurde die aus der Flotte als Quellungsflüssigkeit in das Gel eingetretene Menge berücksichtigt und die entsprechende Korrektur gemacht.

ausgehend) einander gleich falls ihre Werte für gleiche Endwerte der Wasserstoffionenkonzentration der Flotte berechnet werden. Aus der Tabelle 2 sieht man ausserdem, dass mit zunehmender Wasserstoffionenkonzentration der Flotte die Menge der durch das Gel gebundenen Chlorionen zunimmt bis zum Erreichen eines Maximums. Bei höherer Wasserstoffionenkonzentration als p_H 1.19 entspricht, werden die Messungen, wie bekannt, unsicherer und haben keinen Anspruch auf grosse Genauigkeit. Immerhin zeigen sie, dass keine

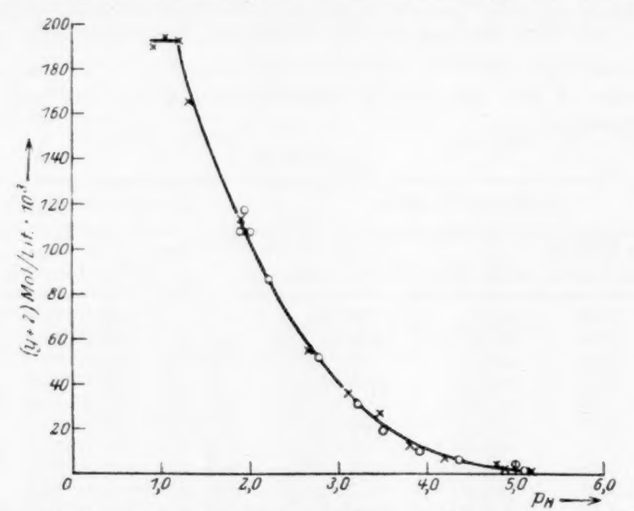


Fig. 1. Säurebindungsvermögen der Hautsubstanz. System: Haut—HCl—H_2O.
× Protein + HCl. ○ Proteinchlorid + H_2O.

weitere nennenswerte Aufnahme von Salzsäure stattfindet. Die maximale Säureaufnahme durch die Hautsubstanz erfolgt somit beim p_H-Wert der Flotte von 1.19 (falls kein Abbau stattfindet).

Ein Äquivalentgewicht der Hautsubstanz aus der maximalen Säurebindungsfähigkeit errechnet, ergibt sich aus Werten der Tabelle 1 folgendermassen: Die Wasserstoffionenkonzentrationen in Versuch 3 waren vor der Einwirkung 0·11, nachher 0·0645 Mol/Liter. Die Differenz beträgt 0·0455 Mol/Liter. Bei einer Flottenmenge von 10 cm³ entspricht das 0·000455 Molen/Wasserstoffionen, die von 0·5 g Hautsubstanz gebunden wurden. Ein Mol Salzsäure wird somit von 1100 g Hautsubstanz gebunden. Dieser Wert deckt sich ziemlich gut mit dem von Hitchcook (siehe Loeb, loc. cit.) auf ähnliche Weise für Gelatine gefundenen von 1090.

Um zu zeigen, dass die von der Hautsubstanz aufgenommene Säuremenge nur von dem sich schliesslich einstellenden p_H-Wert der Flotte abhängig ist, haben wir den Versuch 7 mit dem Flottenverhältnis 1 : 40, 1 : 100 und 1 : 200 wiederholt.

Mit zunehmender Flottenmenge nehmen die Differenzen zwischen Anfangs- und Endwerten des p_H der Flotte ab, wie aus Tabelle 3 zu ersehen ist.

Tabelle 3.

Flottenverhältnis	1 : 20	1 : 40	1 : 100	1 : 200
Anfangs-p_H-Wert	2·04	2·04	2·04	2·04
End-p_H-Wert	3·11	2·70	2·63	2·20
$y+z$ in Mol/Liter berechnet	$0{\cdot}36{\cdot}10^{-1}$	$0{\cdot}48{\cdot}10^{-1}$	$0{\cdot}73{\cdot}10^{-1}$	$0{\cdot}87{\cdot}10^{-1}$
$y+z$ aus der Fig. 1 entnommen	$0{\cdot}36{\cdot}10^{-1}$	$0{\cdot}52{\cdot}10^{-1}$	$0{\cdot}72{\cdot}10^{-1}$	$0{\cdot}82{\cdot}10^{-1}$

Die den End-p_H-Werten der Flotte entsprechenden Chlorionenkonzentrationen im Innern des Gels $(y+z)$ lassen sich in der oben (S. 151) angegebenen Weise unter Berücksichtigung des Flottenverhältnisses und des Quellungsgrades (aus der Quellungskurve Fig. 2 entnommen) berechnen.

Wie man aus der Tabelle 3 sieht, decken sich die bei verschiedenen Flottenverhältnissen bestimmten Werte mit denjenigen, die aus der Fig. 1 für die entsprechenden p_H-Werte zu entnehmen sind. Mit anderen Worten sind die Endwerte der Chlorionenkonzentration im Gel lediglich von dem sich schliesslich einstellenden p_H-Wert der Flotte abhängig und können somit für ein beliebiges Flottenverhältnis nach Berücksichtigung der p_H-Werte der Flotte berechnet werden.

Die weitere Aufgabe bestand nun darin zu prüfen, ob die Ionenverteilung zwischen Hautsubstanz und Flotte auch in anderen Fällen sich aus der DONNANschen Membrantheorie errechnen lässt. Wir wollen aus einem System Hautsubstanz—Salzsäure—Wasser nach Erreichen des Gleichgewichtzustandes ausgehen und Natriumnitrat zusetzen, bis die Konzentration dieses Zusatzes c_3 erreicht.

Anfangszustand		Gleichgewichtszustand	
$Pr^{\cdot}$ c_1	$H^{\cdot}$ c_2	$Pr^{\cdot}$ c_1	
Cl' c_1	Cl' c_2	$H^{\cdot}$ x	$H^{\cdot}$ c_2-x
	$Na^{\cdot}$ c_3	Cl' c_1+w	Cl' c_2-w
	NO_3' c_3	$Na^{\cdot}$ y	$Na^{\cdot}$ c_3-y
		NO_3' z	NO_3' c_3-z
(i)	(a)	(i)	(a)

Nach DONNAN (siehe CH. REVIEWS (loc. cit., S. 83) wird die Ionenverteilung nach Erreichen des Gleichgewichts durch folgende Beziehung wiedergegeben:

$$\frac{[H^{\cdot}]_a}{[H^{\cdot}]_i}=\frac{[Na^{\cdot}]_a}{[Na^{\cdot}]_i}=\frac{[Cl']_i}{[Cl']_a}=\frac{[NO_3']_i}{[NO_3']_a}=1+\frac{c_1}{c_2+c_3}=\lambda.$$

Die eckigen Klammern bedeuten molare Ionenkonzentrationen; die Indices a (aussen) bzw. i (innen) die Zugehörigkeit der Konzentrationswerte zu der Flotte (a)

bzw. zum Gel (i). c_1 und c_2 sind die Werte, die wir mit $y+z$ und mit x bezeichnet haben; c_3 ist die molare Konzentration des Natriumnitrats; $Pr^{\cdot}$ ist die Abkürzung für Proteinkation.

Somit kann λ errechnet werden und so auch die Verhältnisse $\frac{[Cl']_i}{[Cl']_a}$ bzw. $\frac{[H^{\cdot}]_a}{[H^{\cdot}]_i}$ im Gleichgewichtszustand. Diese müssen im Sinne der obigen Betrachtungen abnehmen (ähnlich liegen die Verhältnisse bei der Färbung mit sauren Farbstoffen, wo das Farbstoffsalz die Rolle des Natriumnitrats spielt). Da das Verhältnis $\frac{[Cl']_i}{[Cl']_a}$ bzw. $\frac{[H^{\cdot}]_a}{[H^{\cdot}]_i}$ im Ausgangszustand bekannt ist (vgl. Werte der Tabelle 2 bzw. Fig. 1), können wir die Änderung der Wasserstoffionenkonzentration in der Flotte nach Erreichen des Gleichgewichts bei Zugabe von Natriumnitrat berechnen. Bei der Berechnung machen wir folgende Vereinfachungen:

1. vernachlässigen wir die Chlorionen, die als freie Salzsäure im Innern des Gels vorhanden sind; bei den p_H-Werten der Flotte von 2·0 beträgt diese etwa $^1/_{100}$ derjenigen, die als Proteinchlorid vorliegt, bei $p_H = 2{\cdot}67$ nur $^1/_{1500}$, so dass diese Vernachlässigung berechtigt erscheint,

2. nehmen wir an, dass die Proteinchloridkonzentration, bei der durch den Salzzusatz eintretenden Verschiebung des p_H-Wertes in der Flotte konstant bleibt; das ist auch annähernd richtig, so lange der Wert $y+z$ im Vergleich zu x verhältnismässig gross ist,

3. nehmen wir an, dass die Volumina der Flotte und des Gels einander gleich sind um die Gleichgewichtskonzentration auf Grund der DONNANschen Ionenverteilung berechnen zu können (hier musste man die Flottenverhältnisse berücksichtigen, da es sich um Berechnung von Ionenkonzentrationen auf Grund der DONNANschen Formen handelt; bei der Berechnung des osmotischen Druckes aus den gemessenen Gleichgewichtskonzentrationen spielt das Flottenverhältnis eine Rolle). Bei p_H-Werten in der Flotte von etwa $p_H = 2{\cdot}0$ aufwärts ist diese Annahme annähernd richtig. Die verhältnismässig sehr grosse Menge des Proteinchlorids puffert so stark, dass beim Verdoppeln der Flotte kaum eine Änderung im p_H-Wert eintritt, wie aus den Werten der Tabelle 2 zu ersehen ist.

Bei Versuch 6 z. B. ist das Proteinchloridgel im Gleichgewicht mit einer Flotte von $p_H = 2{\cdot}67$. Nach dem Zentrifugieren und Eintauchen in reines Wasser gibt das Proteinchlorid soviel Salzsäure ab, dass sich ein p_H-Wert $= 2{\cdot}76$ einstellt.

Dabei ist die Chlorionenkonzentration im Innern des Gels, wie aus der Fig. 1 zu entnehmen ist, von $0\cdot53 \cdot 10^{-1}$ auf $0\cdot50 \cdot 10^{-1}$ Mol/Liter gesunken.

Durch diese vereinfachenden Annahmen ist die Auswertung der sonst sehr komplizierten Formel wesentlich erleichtert. Folgende Versuche sollen die Richtigkeit dieses Vorgehens stützen:

Vier Proben Hautsubstanz von je 0·5 g (Trockengewicht) wurden mit je 10 cm³ Salzsäure vom p_H-Wert 2·04 versetzt und zu den Lösungen Natriumnitrat hinzugefügt. Die Konzentration des letzteren betrug in den einzelnen Lösungen: 0·002, 0·004, 0·008 und 0·016 Mol/Liter. Die p_H-Werte der entsprechenden Lösungen stellten sich auf 3·31, 3·50, 3·74 und 3·96 ein, so dass mit steigender Konzentration an Natriumnitrat das Verhältnis $1 + \frac{c_1}{c_2 + c_3}$, wie es vorauszusehen war, sich dem Wert 1 nähert. Dieses Ergebnis kann man auch quantitativ theoretisch berechnen. Wie oben angegeben, ist nach Erreichen des Gleichgewichts die Ionenverteilung durch die Formel

$$\frac{[Cl']_i}{[Cl']_a} = \frac{[H^{\cdot}]_a}{[H^{\cdot}]_i} = 1 + \frac{c_1}{c_2 + c_3}$$

gegeben, wo c_1, c_2 und c_3 die oben (S. 153) angegebene Bedeutung haben. Wenn man aus Tabelle 2 die Werte für c_1 und c_2 einsetzt, so erhält man bei $c_3 = 0\cdot002$ Mol/Liter

$$\frac{[H^{\cdot}]_a}{[H^{\cdot}]_i} = 1 + \frac{0\cdot036}{0\cdot00078 + 0\cdot002} = 14,$$

d. h. die Wasserstoffionenkonzentration in der Flotte ist 14 mal grösser als im Gel. Für den Wert $c_3 = 0\cdot004$ Mol/Liter ist $\frac{[H^{\cdot}]_a}{[H^{\cdot}]_i} = 8\cdot5$.

Für konstante Werte von $[H^{\cdot}]_i$ ist somit die Wasserstoffionenkonzentration der Flotte auf $\frac{1}{1\cdot64}$ des vorherigen Wertes gesunken, oder der p_H-Wert um 0·21 (log 1·64) gestiegen. Bei dem Anfangswert von $p_H = 3\cdot31$ errechnet sich ein End-p_H-Wert von 3·52. Die Messung ergibt in guter Übereinstimmung $p_H = 3\cdot50$. Für $c_3 = 0\cdot08$ beträgt das Verhältnis $\frac{[H^{\cdot}]_a}{[H^{\cdot}]_i} = 5\cdot1$; somit nehmen die Anfangswerte der Wasserstoffionenkonzentration in der Flotte auf 1/2·7 ab oder die p_H-Werte um 0·42 zu (von $p_H = 3\cdot31$ auf $p_H = 3\cdot73$). Analog ist für $c_3 = 0\cdot016$, $\frac{[H^{\cdot}]_a}{[H^{\cdot}]_i} = 3\cdot1$ und der p_H-Wert 3·94. Die entsprechend gemessenen Werte betrugen 3·74 bzw. 3·96 in guter Übereinstimmung mit der Rechnung. Bei diesen Überlegungen haben wir absichtlich die Veränderung der Wasserstoffionenkonzentration der Flotte bei zunehmendem Natriumnitratgehalt für ein schon zu Anfang natriumnitrathaltiges System durchgeführt. Wenn man hingegen dieselbe Veränderung der Wasserstoffionenkonzentration auf das salzfreie System Hautsubstanz—Salzsäure—Wasser bezieht, so ergibt die Rechnung für $c_3 = 0\cdot002$ eine Zunahme des p_H-Wertes um 0·5 statt 0·2, wie man es findet. Die Diskussion dieser Uneinstimmigkeit wollen wir zunächst noch zurückstellen, halten dagegen die sonst mitgeteilten Ergebnisse als beweiskräftig für die Geltung der Ionenverteilung nach DONNAN.

Procter und Wilson haben unter Zugrundelegung der Donnanschen Theorie die Gesetzmässigkeiten bei der Quellung von Gelatine ermittelt. Im folgenden wollen wir versuchen, die Befunde dieser Autoren für das System Hautsubstanz—Salzsäure—Wasser bzw. Wolle—Salzsäure—Wasser zu erweitern.

Die Quellung der Hautsubstanz.

Im Sinne der Procter- und Wilsonschen Theorie der Quellung muss der Quellungsverlauf in Abhängigkeit von der Wasserstoffionenkonzentration durch den Ausdruck

$$e = z + 2y - 2x = y + z + y - 2x \tag{1}$$

wiedergegeben werden, wo e den Überschuss an diffusiblen Ionen im Innern des Gels bedeutet. In diesem Ausdruck sind die Werte $y + z$ und x bekannt (vgl. Tabelle 2). Aus der Donnanschen Gleichung

$$x^2 = y(y + z) \tag{2}$$

können wir den Wert für y (Chlorionenkonzentration der im Innern des Gels vorhandenen freien Salzsäure) berechnen und damit auch den Wert von e in Gleichung (1). Die durch e angegebene molare Konzentration der diffusiblen Ionen bewirkt den osmotischen Druck und somit die Quellung ($e \cdot 2.5 \cdot 10^2$ ist der osmotische Druck im Meter Wassersäule ausgedrückt). Folgende Tabelle 4 enthält die auf diese Weise berechneten Werte für das System Haut—Salzsäure—Wasser (aus der Versuchsreihe „Protein + Salzsäure" ermittelt). Aus diesen Werten ist die theoretische Kurve für den osmotischen Druck in Fig. 2 aufgestellt.

Tabelle 4.

Vers.-Nr.	p_H-Wert in der Flotte	y in Mol/Liter	$e = z + 2y - 2x$ in Mol/Liter	Osmotischer Druck in m. Wassersäule	Gefundener Quellungsgrad
2	1·06	0·040	0·058	14·3	4·41
3	1·19	0·023	0·075	18·8	4·67
4	1·32	0·014	0·082	20·5	4·94
5	1·89	0·016	0·101	25·2	6·18
6	2·67	0·0001	0·051	12·8	5·96
7	3·11	sehr klein	0·034	8·5	4·65
8	3·46	„ „	0·026	6·5	4·24
9	3·79	„ „	0·013	3·2	3·62
10	4·18	„ „	0·007	1·8	3·31
11	4·78	„ „	0·004	1·0	3·21
12	4·86	„ „	0·0016	0·4	3·16
13	5·12	„ „	0·0008	0·2	3·10

Aus der Tabelle 4 sieht man, dass die Werte für y von $p_H = 2.0$ aufwärts zu vernachlässigen sind. Wenn man die so berechneten Werte des osmotischen Druckes und die experimentell ermittelten Quellungswerte mit Hilfe der graphischen Darstellung (Fig. 2) vergleicht, sieht man deutlich, dass beide parallel verlaufen. Somit ist es bewiesen, dass die PROCTER- und WILSONsche Theorie auch den Verlauf der Quellung der Hautsubstanz zu erklären vermag. Die graphische Darstellung zeigt, dass das berechnete Maximum bei einem um 0.4 kleineren p_H-Wert liegt, als das gefundene. Ähnliche

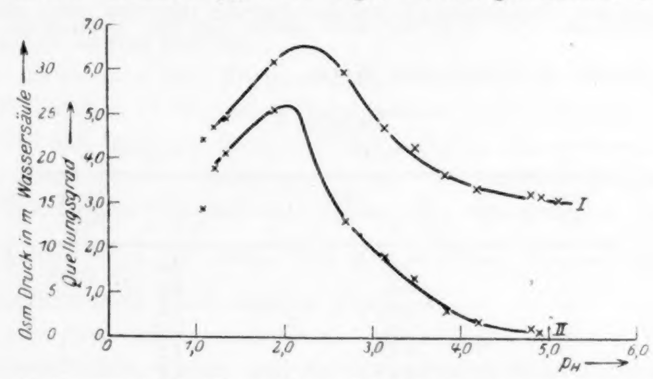


Fig. 2. Quellungsgrad der Hautsubstanz (Kurve I). Osmotischer Druck in m Wassersäule ($e \cdot 2{\cdot}5 \cdot 10^2$) (Kurve II).

Unterschiede findet LOEB bei seinen Versuchen mit Gelatinelösungen und führt sie auf den osmotischen Druck des Proteins, sowie auf unvermeidbare Messfehler zurück.

Die Beziehungen zur Färberei.

Wenn in dem vorhin betrachteten Fall des Systems Hautsubstanz—Salzsäure—Natriumnitrat—Wasser, statt Natriumnitrat ein Säurefarbstoff als Natriumsalz (der Einfachheit halber einer einwertigen starken Farbsäure) zugegen wäre, so würde sich das Farbstoffanion zwischen Flotte und Proteingel dem NO_3'-Anion analog verteilen, d. h. nach der Beziehung

$$\frac{[H^{\cdot}]_a}{[H^{\cdot}]_i} = \frac{[Fs']_i}{[Fs']_a} = 1 + \frac{c_1}{c_2 + c_3} = \lambda, \qquad (1)$$

wo wiederum c_1 und c_2 die vorher angegebene Bedeutung haben. c_3 ist die Anfangskonzentration des Farbstoffes und Fs' ist die Abkürzung für das Farbstoffanion. Aus dieser Formel kann man für

verschiedene p_H-Werte der Flotte den quantitativen Verlauf der Färbung von tierischen Fasern mit sauren Farbstoffen ermitteln. Diese Frage ist systematisch und quantitativ experimentell von E. Elöd und E. Pieper[1]) für die Naturseide studiert worden.

Wir wollen mit Hilfe der Formel $1 + \frac{c_1}{c_2 + c_3}$ die Verteilung des Farbstoffanions zwischen Flotte und Fasermaterial berechnen. Die Werte für c_1 und c_2 entnehmen wir der Tabelle 2 („Protein + HCl“) und setzen für c_3 die Farbstoffkonzentration 0·002 Mol/Liter, bzw. 0·016 Mol/Liter. Es ergeben sich dann für das Verhältnis $\frac{[Fs']_i}{[Fs']_a}$, die in Tabelle 6 angeführten Werte.

Tabelle 6.

Vers. Nr.	$c_3 = 0{\cdot}002$ $1 + \frac{c_1}{c_2 + c_3} = \frac{[Fs']_i}{[Fs']_a}$	$c_3 = 9{\cdot}016$ $1 + \frac{c^1}{c_2 + c_3} = \frac{[Fs']_i}{[Fs']_a}$
1	2·6	2·4
2	3·3	2·9
3	3·9	3·4
4	4·3	3·6
5	8·5	4·9
6	14·4	4·1
7	14·0	3·2
8	12·5	2·7
9	7·0	1·8
10	4·6	1·4
11	3·0	1·3
12	1·8	1·1
13	1·4	1·05

Man sieht:

1. dass die Werte $\frac{[Fs']_i}{[Fs']_a}$ durch ein Maximum gehen,

2. dass mit zunehmendem p_H-Wert dieses Verhältnis sich einem konstanten Wert nähert,

3. dass der maximale Wert, der gleichzeitig die unter diesen Bedingungen maximal aufgenommene Menge des Farbstoffes ergibt, sich mit zunehmender Farbstoffkonzentration in der Richtung der niedrigeren p_H-Werte verschiebt, und

4. dass bei steigender Farbstoffkonzentration der Ausgangslösung das Verteilungsverhältnis des Farbstoffanions zwischen Flotte und Gel abnimmt. Diese Abnahme steht jedoch in keinem direkten

[1]) E. Elöd und E. Pieper, Z. angew. Chem. 41, 16. 1928.

Verhältnis zu der Zunahme der Farbstoffkonzentration. Wenn man, wie in der Tabelle 6 gezeigt, die Farbstoffkonzentration auf das Achtfache erhöht, geht das Verteilungsverhältnis der maximalen Farbstoffaufnahme statt auf $^1/_8$ nur von 14·4 auf 4·9, also rund auf $^1/_3$ zurück, somit lässt sich eine erhöhte Farbstoffaufnahme erwarten. Der experimentelle Befund zeigt die Richtigkeit dieser Überlegung. Wenn man die graphische Darstellung der Aufnahme von Sulforhodamin durch die Seide als Funktion der p_H-Werte, wie sie von E. Elöd und E. Pieper (loc. cit.) aufgestellt wurde, betrachtet, sieht man, dass das, was auf Grund solcher Überlegungen vorausgesagt werden kann, restlos zutrifft.

Man kann nun den Färbevorgang von tierischen Fasern mit sauren Farbstoffen in folgender Weise deuten: Nach Eindiffundieren der anwesenden farblosen Säure[1]) bildet sich das entsprechende Proteinsalz; diese Proteinsalzbildung bringt die ungleichmässige Verteilung des Farbstoffanions nach dem oben angegebenen Verhältnis $\left(\lambda = 1 + \frac{c_1}{c_2 + c_3}\right)$ mit sich. Für den weiteren Verlauf der Färbung sind nun zwei Möglichkeiten gegeben:

a) es können sich schwerlösliche Verbindungen zwischen Protein und Farbstoffanion bilden und so das Gleichgewicht verschieben; dadurch ist dann eine weitere Farbstoffaufnahme möglich;

b) andererseits kann infolge der Anreicherung des Farbstoffanions im Innern des Gels eine Änderung des Dispersitätsgrades der Farbstoffe eintreten und dadurch die Diffusionsfähigkeit des Farbstoffanions beeinträchtigen.

Die Echtfärbung der tierischen Faser kann durch beide Vorgänge hervorgerufen werden. Die Fähigkeit der tierischen Faser zur selektiven Adsorption lässt sich hierdurch zwanglos erklären; der Befund von Knecht, dass das Farbstoffkation in der Flotte zurückbleibt wird verständlich, ebenso auch der Verlauf der Färbevorgänge mit reiner Farbsäure in Anwesenheit von farblosen Säuren. Die farblose Säure bewirkt, wie bekannt, eine Steigerung der Farbstoffaufnahme. Dieser Befund war bisher, auf Grund der rein chemischen Theorie, nur schwer zu erklären. Nach K. H. Meyer und H. H. Fickentscher (loc. cit.) wäre diese Tatsache mit der Annahme, dass die überschüssige farblose Säure die Hydrolyse des gebildeten

[1]) D. h. die zusätzliche Säure, die bei Ausführung von Färbungen mit Säurefarbstoffen benötigt wird.

Proteinfarbstoffsalzes vermindert, zu erklären. Das mag eine Rolle spielen, aber nur in beschränktem Masse, denn sonst müsste sich der Farbstoff besonders leicht durch einfaches Waschen mit viel Wasser wieder von der Faser abziehen lassen. Im Sinne der obigen Erörterungen bewirkt die zur Färbeflotte hinzugefügte farblose Säure durch Proteinsalzbildung eine ungleiche Verteilung des Farbstoffanions und erhöht somit die durch reine chemische Bindung aufgenommene Menge des Farbstoffes. Diese Betrachtungen ermöglichen auch die egalisierende Wirkung eines Neutralsalzzusatzes beim Färben mit sauren Farbstoffen zu erklären. Der Zusatz von Natriumnitrat oder wie in der Praxis von Natriumsulfat bzw. Natriumchlorid zu dem System Protein—Salzsäure—Wasser bewirkt eine Abnahme der Verhältniszahl $\frac{[H^{\cdot}]_a}{[H^{\cdot}]_i} = \lambda$, also desselben Wertes, welcher auch für die Verteilung des Farbstoffanions zwischen Flotte und Faser massgebend ist $\left(\lambda = \frac{[Fs']_i}{[Fs']_a}\right)$. Wenn durch Salzzusatz λ kleiner wird, ist auch die Farbstoffanionkonzentration im Innern der Faser verringert; der Farbstoff wird dadurch in geringerem Masse bzw. langsamer von der Faser aufgenommen.

Sämtliche bisherigen Betrachtungen wurden für die Verhältnisse bei Zimmertemperatur durchgeführt. Bei der praktisch in Frage kommenden Temperatur der Farbbäder verändern sich die Verhältnisse insofern, als, abgesehen von der grösseren Geschwindigkeit, mit der sich die Gleichgewichte einstellen, stets, infolge des unvermeidlichen Abbaus der Proteinsubstanz, eine erhöhte Säurebindungsfähigkeit derselben in Erscheinung tritt und so in quantitativer Beziehung eine entsprechende Verschiebung der sonst für die Verhältnisse bei Zimmertemperatur ermittelten Werte erfolgt.

Die Einbadchromgerbung.

Verfolgt man zeitlich die Änderung der Wasserstoffionenkonzentration von Chromchloridlösungen[1]) in Gegenwart von Hautsubstanz und zum Vergleich in einem Versuch ohne Hautsubstanz, nachdem durch Zugabe von Natronlauge diese zweite Chromlösung auf denselben p_H-Wert gebracht wurde, wie er sich in der anderen Lösung kurz nach Einbringen von Hautsubstanz einstellt, ergibt sich folgendes: In Gegenwart von Hautsubstanz erfolgt ein deutlich

[1]) Ähnlich liegen die Verhältnisse bei Chromsulfatlösungen.

rascheres Sinken der p_H-Werte mit der Zeit als im anderen Falle. Die gerbend wirkende Lösung wird hierdurch im Verlaufe der Gerbung saurer. Es muss immerhin bemerkt werden, dass diese Beobachtung nur dann klar zum Ausdruck kommt, wenn die Menge der verwendeten Chromlösung nur 5 bis 10 mal so gross ist, wie die der Hautsubstanz. Die Erklärung dieses für die Theorie der Einbadchromgerbung wichtigen Vorganges dürfte in folgendem liegen: In beiden Fällen erfolgt in der Chromlösung eine Verschiebung des hydrolytischen Gleichgewichts durch die Säurebindung, einmal durch die Hautsubstanz, das andere Mal durch die Natronlauge. Während aber in letzterem Falle nach erfolgter partieller Säurebindung der noch nicht hydrolysierte Anteil einer normal verlaufenden Hydrolyse unterliegt, wird dieser in Gegenwart von Hautsubstanz durch die gleichzeitig auftretende Membranwirkung, wie weiter unten auseinandergesetzt, beeinflusst. Um zu sehen, ob nicht etwa eine Adsorption der kolloidalen Hydrolysenprodukte den Verlauf der Hydrolyse beeinflusst, wurde die Hydrolyse solcher Chromlösungen bei Anwesenheit verschiedener Adsorbentien, wie aktive Kohle, Fitrierpapier usw. verfolgt. Die in Gegenwart von Hautsubstanz beobachtete Beeinflussung der Hydrolyse trat jedoch in diesen letzteren Fällen nicht ein. Diese bereits früher in der Diplomarbeit E. SILVA (Karlsruhe 1927) gemachten Beobachtungen können mit Hilfe der DONNANschen Theorie folgendermassen ihre Erklärung finden: Zunächst diffundiert die Chromlösung in die Hautsubstanz; dort wird durch Proteinchloridbildung eine Verschiebung des hydrolytischen Gleichgewichts erfolgen und dabei weitere Mengen von Salzsäure frei werden. Diese Salzsäure wird durch die Membranwirkung der Hautsubstanz bei Gegenwart von Proteinchlorid im Gel sich zwischen diesem und der Flotte so verteilen, dass der weitaus grösste Teil in die Flotte hinausdiffundiert. Durch die somit bewirkte fortlaufende Verschiebung des hydrolytischen Gleichgewichts wird sich dieser Vorgang so lange wiederholen, bis der Endzustand der Gerbung erreicht ist bzw. diese Vorgänge nunmehr kaum messbar weitergehen. Wir sehen also auch hier eine bisher nicht genügend berücksichtigte bzw. nicht gedeutete Erscheinung, die, unserer Ansicht nach, den Verlauf der Einbadchromgerbung ausschlaggebend beeinflusst und für die Erklärung dieses Vorganges unentbehrlich ist. Gerade durch diese sich so auswirkende Membranwirkung der Hautsubstanz ist die weitgehende, bis zur Gerbung führende Hydrolyse der Chromsalzlösungen überhaupt ermöglicht.

Die Beizvorgänge.

Auch bei den Beizvorgängen der tierischen Faser (Wolle und Seide) mit Metallsalzlösungen, sowie beim Beschweren der Seide mit Zinnchloridlösungen, spielen analoge Vorgänge infolge der Membranwirkung der Faser eine massgebende Rolle. Dass bei den Beizvorgängen die Faser eine die Hydrolyse beschleunigende Wirkung ausüben, hat bereits P. Heermann[1]) beobachtet und diese als eine Art katalytische Wirkung angesprochen.

E. Elöd[2]) und seine Mitarbeiter haben gezeigt, dass die Ursache der Hydrolyse in dem Säurebindungsvermögen der Fasermaterialien bzw. ihrer Abbauprodukte zu suchen ist. Es war noch zu erklären, warum diese Säurebindung so weitgehend die Hydrolyse der Metallsalzlösungen beeinflussen kann. Auch hier muss, wie bei den Betrachtungen über die Einbadchromgerbung, der Membranwirkung eine entsprechende, diese Vorgänge beeinflussende Rolle im Sinne der obigen (S. 160/161) Ausführungen zukommen.

Das System Wolle—HCl—H_2O.

In einer Arbeit über die Quellung von Wolle und Seide fanden L. Meunier und G. Rey[3]), dass die Wolle bei einem p_H-Wert = 3·4 — 3·8, die Seide bei einem p_H-Wert von 3·4 ein Quellungsminimum zeigt. In dieser Arbeit wurde die Quellung der Faser in Pufferlösungen bestimmt. Vor kurzem haben dieselben Autoren in einer weiteren Arbeit[4]) die Quellung der Wolle durch reine Salzsäure bzw. Natronlauge untersucht. Aus der Lage des Quellungsminimums folgern sie, dass der isoelektrische Punkt der Wolle etwa bei $p_H = 4·2$, der für die Seide bei $p_H = 3·4$ liegt. Dieser Befund stand im Gegensatz zu dem Befunde von E. Elöd und E. Pieper (loc. cit.), die für Seide einen isoelektrischen Punkt bei $p_H = 5·1$ festgestellt haben, geschlossen aus dem Säure- bzw. Natronlauge-Bindungsvermögen der Seide. Wie weiterhin aus der Literatur[5]) sowie aus unseren eigenen Messungen hervorgeht, liegt der isoelektrische Punkt der Wolle bei $p_H + 4·9$ (bei 20° C) bzw. bei 4·6 (bei 90° C), also ebenfalls in Widerspruch zu der Meunierschen Annahme. Dieser Widerspruch wird weiter unten geklärt.

[1]) Siehe z. B. Zacharias, Theorie der Färbevorgänge 1908. [2]) E. Elöd, Kolloidchem. Beih. 19, 298. 1924. [3]) L. Meunier und G Rey, C. r. 184, 282. 1927. [4]) L. Meunier und G. Rey, Journ. Int. Soc. Leath. Trade Chem. 1927. S. 508. [5]) Speakman, Journ. Soc. Dyers Colourists 41, 172. 1925, sowie Elöd und Vogel, Festschr. z. Hundertjahrfeier d. Techn. Hochschule Karlsruhe 1925. S. 495.

Das Säurebindungsvermögen der Wolle wurde, wie bei der Hautsubstanz beschrieben, ermittelt: 1 g Wolle wurde jeweils mit 20 cm³ Salzsäure von verschiedenen bekannten p_H-Werten behandelt, so lange, bis keine weitere nennenswerte Menge Salzsäure gebunden wurde. Die Versuche wurden bei 90° und bei 20° C ausgeführt. Vorversuche haben gezeigt, dass bei Wasserbadtemperatur in 1 Stunde, bei Zimmertemperatur in 96 Stunden das Gleichgewicht erreicht wird (diese Werte wird man zweckmässig für jedes Versuchsmaterial ermitteln, da sie durch die physikalische Beschaffenheit der Wolle, sowie durch ihre Vorbehandlung beeinflusst werden). Die Versuchsergebnisse sind in folgenden Tabellen 7, 8 und 9 angeführt.

Tabelle 7. Temperatur = 90°, Versuchsdauer 1 Stunde.

Vers. Nr.	„Protein + HCl" p_H-Wert der Flotte vor	nach	„Proteinchlorid + H_2O" p_H-Wert der Flotte
1	0·36	0·44	1·64
2	0·72	0·85	1·81
3	1·02	1·24	1·90
4	1·32	1·74	2·08
5	1·62	2·33	2·47
6	1·99	2·87	2·90
7	2·30	3·30	3·30
8	2·57	3·75	3·78
9	2·88	4·05	4·00
10	3·00	4·17	4·05
11	3·33	4·46	4·40
12	3·63	4·60	4·60

Bei dieser Versuchsreihe wurde die Quellung nicht bestimmt. Für die Auswertung soll der Quellungsgrad 1·50 angenommen werden als durchschnittlicher Wert von später ausgeführten Versuchen. Ähnlich wie bei der Hautsubstanz bezeichnen wir mit „Protein + HCl" die Versuchsreihe, bei welcher Salzsäure auf Wolle, mit „Proteinchlorid + H_2O" diejenige, in welcher Wasser auf Proteinchlorid zur Einwirkung kam.

Tabelle 8. Temperatur = 90°, Versuchsdauer 2 Stunden.

Vers. Nr.	„Protein + HCl"			„Proteinchlorid + H_2O"	
	p_H-Wert der Flotte vor	nach	Quellungsgrad	p_H-Wert der Flotte	Quellungsgrad
1	1·05	1·30	1·496	1·95	1·471
2	1·34	1·80	1·468	2·15	1·458
3	1·73	2·49	1·426	2·61	1·428
4	2·04	2·92	1·422	2·99	1·429
5	2·32	3·43	1·415	3·38	1·422
6	2·61	3·88	1·423	3·80	1·419
7	2·91	4·20	1·434	4·29	1·421
8	3·21	4·55	1·435	4·65	1·425

In der Versuchsreihe der Tabelle 8 sehen wir die Ergebnisse von MEUNIER und REY in bezug auf Quellung der Wolle bestätigt; wir sehen, dass bei den Versuchen mit „Wolle + HCl" der gemessene Wert des Quellungsminimums bei $p_H + 3{\cdot}43$ liegt; bei den Versuchen von „Proteinchlorid + H_2O" ausgehend, hat sich jedoch dieses Minimum auf $p_H + 3{\cdot}80$ verschoben. Zur Ergänzung dieser Versuchsreihe wurden noch folgende Werte bei 90° bestimmt:

p_H-Wert der Flotte nach:	0·85	1·02	1·13
Quellungsgrad:	1·528	1·522	1·518

Von $p_H = 1{\cdot}3$ abwärts nimmt die Quellung bei 90° noch zu.

Die von MEUNIER und REY bei Zimmertemperatur und 48 Stunden Einwirkungsdauer gefundenen absoluten Quellungswerte waren mit denen von uns bei 90° festgestellten praktisch identisch. Da aber bekanntlich die absoluten Quellungswerte bei steigender Temperatur abnehmen, war daraus zu schliessen, dass MEUNIER, infolge zu kurzer Versuchsdauer, bei Zimmertemperatur noch nicht die praktisch erreichbaren maximalen Werte erfasst hatte. Vorversuche ergaben, dass das Säurebindungsvermögen der Wolle bei Zimmertemperatur erst nach etwa 4 Tagen Werte erreicht, die sich dann bei weiterer Einwirkung nur wenig verändern. Es war somit erwünscht, die Quellung der Wolle bei Zimmertemperatur bei einer Versuchsdauer von nicht weniger als 6 Tagen durchzuführen. Tabelle 9 enthält die hierbei gefundenen Werte.

Tabelle 9. Temperatur = 20°, Versuchsdauer 6 Tage.

Vers. Nr.	„Protein + HCl"			„Proteinchlorid + H_2O"	
	p_H-Wert der Flotte vor	p_H-Wert der Flotte nach	Quellungsgrad	p_H-Wert der Flotte	Quellungsgrad
1	0·80	0·88	1·538	1·89	1·523
2	0·88	1·02	1·544	1·90	1·520
3	0·96	1·13	1·552	1·93	1·522
4	1·05	1·35	1·566	1·96	1·529
5	1·73	2·51	1·501	2·70	1·495
6	2·04	2·98	1·491	3·04	1·490
7	2·32	3·52	1·491	3·43	1·495
8	2·61	4·12	1·486	3·84	1·489
9	2·91	4·52	1·473	4·35	1·480
10	3·21	4·90	1·468	4·90	1·468
11	3·49	4·91	1·473	4·90	1·459

Wie MEUNIER und REY gefunden haben und wir auch bestätigen konnten, geht die Quellung bei 20° in Lösungen, deren End-p_H-Wert kleiner als 1.3 ist, wieder zurück. Wir sehen aber, dass bei der Versuchsdauer von 6 Tagen, das Quellungsminimum, das bei den Versuchen von MEUNIER und REY (loc. cit.) bei $p_H = 3{\cdot}4$ lag, sich bei unseren auf $p_H = 4{\cdot}9$ verschoben hat, wo es, da der isoelektrische Punkt der Wolle bei demselben Wert liegt, auch zu erwarten war. Dass bei kurzer Einwirkungsdauer (bei MEUNIER und REY 48 Stunden) das Minimum bei niedrigeren p_H-Werten liegt, glauben wir damit erklären zu können, dass die Wolle bei den stark verdünnten Salzsäurelösungen (etwa $p_H = 3{\cdot}7$) mit geringerer Geschwindigkeit die Salzsäure bindet, als bei starken Lösungen. So lange aber die Salzsäure noch nicht von der Wollsubstanz gebunden wird, hemmt sie die Quellung der Wollsubstanz durch ihre osmotische Wirkung. Erst nach erfolgter Bildung von Proteinsalz addieren sich diese beiden Wirkungen. Die osmotische Wirkung des Proteinsalzes kann erst nach und nach in Erscheinung treten, und zwar viel langsamer als das Gleichgewicht der Säurebindung sich einstellt. Für die in den Tabellen 7, 8 und 9 zusammengestellten Versuche wurde die Verteilung der diffusiblen Ionen zwischen Gel (Wollsubstanz) und Flotte in ähnlicher Weise ausgewertet wie bei den Versuchen mit Hautsubstanz. Die Ergebnisse dieser Rechnungen sind in den folgenden Tabellen 10, 11 und 12 zusammengefasst.

Tabelle 10. Temperatur = 90°, Versuchsdauer 1 Stunde.

Vers. Nr.	„Protein + HCl"			„Proteinchlorid + H_2O"		
	p_H-Wert der Flotte	x in Mol/Liter	$y+z$ in Mol/Liter	p_H-Wert der Flotte	x in Mol/Liter	$y+z$ in Mol/Liter
1	0·44	0·36	1·07	1·64	$0{\cdot}23 \cdot 10^{-1}$	0·76
2	0·85	0·14	0·67	1·81	$0{\cdot}15 \cdot 10^{-1}$	0·47
3	1·24	$0{\cdot}58 \cdot 10^{-1}$	0·51	1·90	$0{\cdot}13 \cdot 10^{-1}$	0·33
4	1·74	$0{\cdot}18 \cdot 10^{-1}$	0·40	2·08	$0{\cdot}83 \cdot 10^{-2}$	0·29
5	2·33	$0{\cdot}47 \cdot 10^{-2}$	0·26	2·47	$0{\cdot}34 \cdot 10^{-2}$	0·21
6	2·87	$0{\cdot}14 \cdot 10^{-2}$	0·12	2·90	$0{\cdot}13 \cdot 10^{-2}$	0·104
7	3·30	$0{\cdot}50 \cdot 10^{-3}$	0·060	3·30	$0{\cdot}50 \cdot 10^{-3}$	0·053
8	3·75	$0{\cdot}17 \cdot 10^{-3}$	0·034	3·79	$0{\cdot}16 \cdot 10^{-3}$	0·031
9	4·05	$0{\cdot}89 \cdot 10^{-4}$	0·016	4·00	$0{\cdot}10 \cdot 10^{-3}$	0·015
10	4·17	$0{\cdot}68 \cdot 10^{-4}$	0·012	4·05	$0{\cdot}89 \cdot 10^{-4}$	0·011
11	4·46	$0{\cdot}35 \cdot 10^{-4}$	0·0058	4·40	$0{\cdot}40 \cdot 10^{-4}$	0·0053
12	4·60	$0{\cdot}25 \cdot 10^{-4}$	0·0028	4·60	$0{\cdot}25 \cdot 10^{-4}$	0·0025

Tabelle 11. Temperatur = 90°, Versuchsdauer 2 Stunden.

Vers. Nr.	„Protein + HCl"			„Proteinchlorid + H_2O"		
	p_H-Wert der Flotte	x in Mol/Liter	$y+z$ in Mol/Liter	p_H-Wert der Flotte	x in Mol/Liter	$y+z$ in Mol/Liter
1	1·30	0·50 · 10^{-1}	0·52	1·95	0·11 · 10^{-1}	0·37
2	1·80	0·16 · 10^{-1}	0·41	2·15	0·71 · 10^{-2}	0·31
3	2·49	0·32 · 10^{-2}	0·21	2·61	0·24 · 10^{-2}	0·18
4	2·92	0·12 · 10^{-2}	0·11	2·99	0·11 · 10^{-2}	0·095
5	3·43	0·37 · 10^{-3}	0·063	3·38	0·42 · 10^{-3}	0·056
6	3·88	0·13 · 10^{-3}	0·033	3·80	0·16 · 10^{-3}	0·030
7	4·20	0·63 · 10^{-4}	0·016	4·29	0·51 · 10^{-4}	0·016
8	4·55	0·28 · 10^{-4}	0·008	4·65	0·22 · 10^{-4}	0·008

Tabelle 12. Temperatur = 20°, Versuchsdauer 6 Tage.

Vers. Nr.	„Protein + HCl"			„Proteinchlorid + H_2O"		
	p_H-Wert der Flotte	x in Mol/Liter	$y+z$ in Mol/Liter	p_H-Wert der Flotte	x in Mol/Liter	$y+z$ in Mol/Liter
1	0·88	0·13	0·40	1·89	0·13 · 10^{-1}	0·22
2	1·02	0·96 · 10^{-1}	0·44	1·90	0·13 · 10^{-1}	0·28
3	1·13	0·74 · 10^{-1}	0·46	1·93	0·12 · 10^{-1}	0·32
4	1·35	0·45 · 10^{-1}	0·56	1·96	0·11 · 10^{-1}	0·43
5	2·51	0·31 · 10^{-2}	0·21	2·70	0·20 · 10^{-2}	0·18
6	2·98	0·11 · 10^{-2}	0·107	3·04	0·91 · 10^{-3}	0·095
7	3·52	0·30 · 10^{-3}	0·060	3·43	0·37 · 10^{-3}	0·055
8	4·12	0·76 · 10^{-4}	0·032	3·84	0·14 · 10^{-3}	0·030
9	4·52	0·30 · 10^{-4}	0·016	4·35	0·45 · 10^{-4}	0·015
10	4·90	0·13 · 10^{-4}	0·008	4·90	0·13 · 10^{-4}	0·008
11	4·91	0·13 · 10^{-4}	0·004	4·90	0·13 · 10^{-4}	0·004

Aus den Tabellen und der graphischen Darstellung (Fig. 3) sieht man, dass ein Gleichgewicht

$$\text{Wolle} + HCl \rightleftarrows \text{„Wollechlorid"} + H_2O$$

vorliegt. Die Wolle verhält sich genau so wie die Hautsubstanz. Die Säuremengen, die durch Wolle im Gleichgewicht mit Flotten von p_H-Werten < 1.30 aufgenommen werden, sollen nur zeigen, dass die Säureaufnahme bei 90° keinen Endwert erreicht; bei Zimmertemperatur wird dagegen ebenso wie bei der Hautsubstanz, eine maximale Säureaufnahme bei einem p_H-Wert der Flotte von 1.3 erreicht. Bei zunehmender Acidität ändert sich dieser maximale Wert praktisch nicht und entspricht einer Chlorionenkonzentration von 0.56 Mol/Liter im Gel. 1g Wolle (Quellungsgrad 1.57) hat das Volumen von 1.57 ccm

oder $\frac{1}{636}$ Liter. Somit wird diese Menge des Gels $0{\cdot}56 \cdot \frac{1}{636}$ Mol Chlorionen enthalten, oder 0·00088 Mol Chlorionen pro Gramm Wollsubstanz. Aus diesem errechnet sich ein Maximal-Äquivalentgewicht der Wolle von rund 1140. Dieser Wert stimmt recht gut mit dem von K. H. Meyer (loc. cit.) angegebenen (1200) überein, der auch aus Versuchen anderer Autoren sich errechnen lässt. Aus unseren

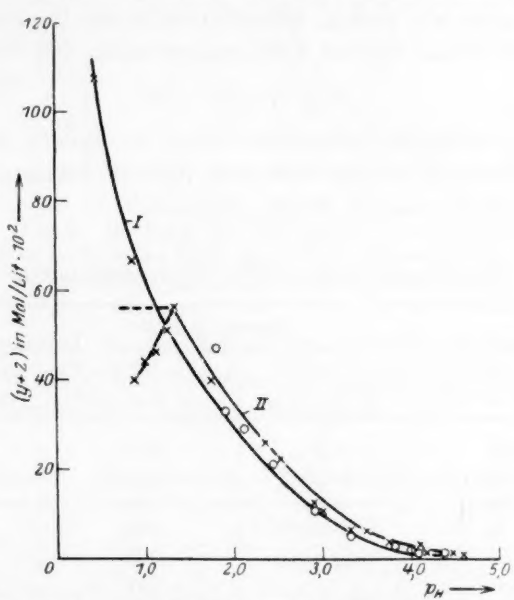


Fig. 3. Säurebindungsvermögen der Wolle. System: Wolle—HCl—H_2O. Kurve I: Bei 90° C (Tabelle 9). Kurve II: Bei 20° C (Tabelle 11).
× Protein + HCl. ○ Proteinchlorid + H_2O.

Versuchen bei Zimmertemperatur geht hervor, dass bei p_H-Werten unter 1.3 die aufgenommene Salzsäuremenge abnimmt, was auf unvermeidbare Messfehler zurückzuführen ist. Bei Einwirkung von Wasser auf die Proteinchloride in den Versuchen 1, 2 und 3 haben sich die p_H-Werte von 1·89, 1.90 und 1.93 eingestellt, d. h., die Proben enthielten vor der Einwirkung von Wasser fast genau die gleichen Mengen an gebundener Salzsäure.

Besondere Versuche unter Veränderung der Flottenverhältnisse haben gezeigt, dass bei der Wolle wie bei der Hautsubstanz, die vorhandene absolute Menge Säure für die aufgenommene Menge nicht

massgebend ist: Einem bestimmten p_H-Wert der Lösung entspricht bei gleicher Temperatur immer dieselbe Proteinchloridkonzentration in der Wolle.

Im folgenden wollen wir die PROCTER- und WILSONsche Quellungstheorie für diesen Fall prüfen.

Die Quellung der Wolle.

Wenn man, wie vorhin, beim Studium der Quellung der Hautsubstanz, auf Grund unserer Versuchsergebnisse den Wert

$$e = z + 2y - 2x$$

für die überschüssigen diffusiblen Ionen im Innern der Wolle (die für die Quellung nach PROCTER und WILSON massgebend sind) berechnet, bekommt man die Werte der Tabelle 13.

Tabelle 13. Temperatur = 90°, Versuchsdauer = 1 Stunde.

Vers. Nr.	„Protein + HCl"			
	p_H-Wert in der Flotte	y in Mol/Liter	$e = z + 2y - 2x$ in Mol/Liter	Osmotischer Druck in m Wassersäule
1	0·44	0·12	0·47	117
2	0·85	0·029	0·42	105
3	1·24	0·007	0·40	100
4	1·74	0·0008	0·36	90
5	2·33	sehr klein	0·25	62·5
6	2·87	„ „	0·12	30
7	3·30	„ „	0·06	15
8	3·75	„ „	0·034	8·5
9	4·05	„ „	0·016	4·0
10	4·17	„ „	0·012	3·0
11	4·46	„ „	0·006	1·5
12	4·60	„ „	0·003	0·7

Die für den osmotischen Druck berechneten Werte steigen mit zunehmender Acidität. Ebenso wie bei den entsprechenden beobachteten Werten für die Quellung, tritt bei $p_H = 1.3$ kein Maximum der Quellung auf. Offenbar ist das auf die Tatsache zurückzuführen, dass bei 90° durch den eintretenden Abbau, die Säureaufnahme keine maximalen Werte erreicht und so der Überschuss an diffusiblen Ionen im Innern des Gels immer grösser und grösser wird. Aus der graphischen Darstellung (Fig. 4) sieht man, dass die Kurve, die den Ver-

lauf des osmotischen Druckes in Abhängigkeit von den p_H-Werten ergibt, aus dem Säurebindungsvermögen nach Procter und Wilson

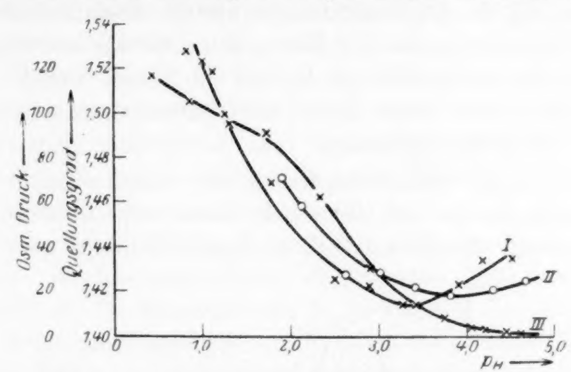


Fig. 4. Quellung der Wolle bei 90° C (Tabel e 8).
Kurve I: Protein + HCl. Kurve II: Proteinchlorid + H_2O.
Kurve III: Osmotischer Druck in m H_2O-Säule.

berechnet, parallel zu der der entsprechenden Quellungsgrade verläuft. Die im selben Sinne erfolgende Auswertung der bei 20° ausgeführten Versuche gibt folgende Resultate.

Tabelle 14. Temperatur = 20°, Versuchsdauer 6 Tage.

Vers. Nr.	„Protein + HCl“			
	p_H-Wert in der Flotte	y in Mol/Liter	$e = z + 2y - 2x$ in Mol/Liter	Osmotischer Druck in m Wassersäule
1	0·88	0·042	0·18 (0·34)	45 (85)
2	1·02	0·021	0·27 (0·39)	67·5 (97)
3	1·13	0·012	0·31 (0·42)	77·5 (105)
4	1·35	0·0036	0·47	118
5	2·51	sehr klein	0·20	50
6	2·98	„ „	0·10	25
7	3·52	„ „	0·060	15
8	4·12	„ „	0·032	8
9	4·52	„ „	0·016	4
10	4·90	„ „	0·008	2
11	4·91	„ „	0·004	1

Wie aus der graphischen Darstellung (Fig. 5) hervorgeht, läuft die für den berechneten osmotischen Druck aufgestellte Kurve parallel zu der, die aus den experimentell ermittelten Werten konstruiert ist.

Da in diesem Falle (Temperatur = 20°) kein merklicher Abbau der Wolle stattfindet, erreicht diese bei $p_H = 1.3$ die maximale Säureaufnahme; von da ab bewirkt eine weitere Zunahme der Wasserstoffionenkonzentration in der Flotte keine merkliche Steigerung der Proteinchloridkonzentration im Innern der Wolle. Der Überschuss an diffusiblen Ionen in der Wolle wird immer kleiner, wodurch eine Abnahme der Quellung erfolgt.

Der sehr steile Abfall der Kurve des osmotischen Druckes von $p_H = 1.3$ abwärts, ist auf die schon oben besprochenen Messfehler zurückzuführen. Wenn man diese berücksichtigt, wird der Par-

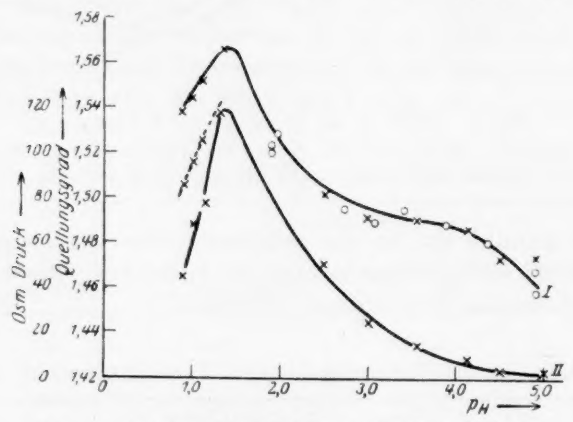


Fig. 5. Quellung der Wolle bei 20° C (Tabelle 9).
Kurve I: × Protein + HCl. ○ Proteinchlorid + H_2O. Kurve II: Osmot. Druck.

allelismus zwischen osmotischem Druck und Quellung deutlicher (die korrigierten Werte wurden zwischen Klammern, der entsprechende Teil der Kurve gestrichelt angegeben). Wie wir sehen, ist die PROCTER- und WILSONsche Theorie imstande, den verschiedenen Verlauf der Quellungskurve bei 90° und bei 20° recht gut zu erklären.

Schlussbetrachtung.

Aus den mitgeteilten Ergebnissen geht hervor, dass bei den komplizierten Vorgängen, welche beim Beizen und Färben (mit sauren Farbstoffen) der animalischen Faserstoffe, sowie bei der Einbadchromgerbung der Blössen vor sich gehen, die Membranwirkung, welche diese Stoffe ausüben, eine wichtige, bisher nicht beachtete Rolle spielt. Über den wirklichen Zustand, in welchem sich die Farbsalze

oder die farblosen Säuren bzw. das Chromhydroxyd oder die basischen Hydrolysenprodukte der Chromsalze in den tierischen Faserstoffen befinden, herrscht noch keine einheitliche Auffassung. Einige Autoren wollen mit dem Absorptionsvermögen dieser Faserstoffe solche Vorgänge erklären. In der letzten Zeit sind verschiedene Arbeiten bekannt geworden, die quasi einen vermittelnden Standpunkt zwischen Adsorption und chemischer Reaktion darstellen. Von solchen sei im Zusammenhang mit unserer Arbeit eine von GHOSH[1]) erwähnt, die uns nach Abschluss unserer Arbeit bekannt wurde. Diese behandelt die Frage der Gelatinequellung vom Standpunkt der verschiedenen bisher diskutierten Theorien und zeigt, dass die von H. R. PROCTER und I. A. WILSON vertretene Theorie, welche auf die Anschauungen von F. G. DONNAN über die Membranwirkung aufgebaut ist, die experimentellen Befunde am besten zu erklären vermag. Die Betrachtungen von GHOSH sind auf Grund der LANGMUIRschen Auffassung über die Adsorption entwickelt und haben gegenüber den Ausführungen von PROCTER und WILSON den Vorteil der grösseren Allgemeinheit. GHOSH benötigt, ebensowenig wie wir in unserer Arbeit, für die Ableitungen eine zahlenmässige Angabe über das Molekulargewicht der Gelatine.

Obgleich in verschiedenen Arbeiten auch ohne Berücksichtigung der Membranwirkung in grossen Zügen richtige Ergebnisse erhalten worden sind, zeigt sich doch immer, dass man bei Nichtbeachtung der Konzentration der Wasserstoff- und sonstigen Ionen (Elektrolytzusatz, Farbstoffsalz) im Sinne der DONNANschen Theorie, nicht in der Lage ist, die diskutierten Vorgänge in allen Einzelheiten restlos deuten zu können. Die wichtigen Ergebnisse von K. H. MEYER und H. FICKENTSCHER zeigen dies deutlich. Während die Endergebnisse, die sich mit der maximalen Aufnahme von Säuren bzw. Farbsäuren unter den angegebenen Bedingungen befassen, und für die im stöchiometrischen Verhältnis erfolgende Proteinsalzbildung sprechen, zweifellos richtig sind, können verschiedene in der Färbereipraxis auftauchende Fragen keine Deutung finden. Hier handelt es sich nur ausnahmsweise um maximale Färbungen. Auch die Rolle der Salz- und Säurezusätze, des Flottenverhältnisses und der Farbstoffkonzentration kann erst mit Hilfe unserer obigen Betrachtungen, wie es uns scheint, nunmehr restlos gedeutet werden.

---

[1]) GHOSH, Soc. **119**, 711. 1928.

Es ergab sich zweifellos, dass der wichtigste Faktor für das Zustandekommen der Färbung die *Art und Menge* der entstehenden Proteinsalze ist. Um dies verständlich zu machen, wollen wir die einzelnen Fälle besprechen.

Färbt man mit einem reinen Natriumsalz einer Farbsäure, so wird nur sehr wenig Farbstoff aufgenommen und auch dieser nur sehr unecht. Massgebend für diesen Vorgang ist nur die Löslichkeit des Farbsalzes in der Faser, sowie im Quellungswasser. Auch eine eventuelle Adsorptionswirkung (wir sprechen von der klassischen reversiblen Adsorption im Sinne von Gibbs) kann hier in Frage kommen.

Erfolgt die Färbung mit dem obigen Farbholz unter Zusatz einer farblosen Säure, so liegen die Verhältnisse bereits prinzipiell anders. Die farblose Säure bildet infolge ihres grösseren Diffusionsvermögens das entsprechende Proteinsalz. Mit dem Auftreten dieses Proteinsalzes setzt die Membranwirkung der Faser ein. Die Farbstoffanionen, entweder aus dem reinen Farbsalz oder aus der in Freiheit gesetzten Farbsäure, müssen sich zwischen Flotte und Gel so verteilen, wie die Anionen der farblosen Säure, welche die Salzbildung mit dem Protein infolge ihrer grösseren Diffusions- und Reaktionsgeschwindigkeit einleiten. Die so erfolgende Verteilung der Farbstoffanionen sowie die Menge der von der Faser aufgenommenen Farbsäure ist von der Art und Menge des primär gebildeten Proteinsalzes abhängig. Die Dissoziationskonstante der farblosen Säure ist bei gleicher Normalität massgebend für die Menge des gebildeten Proteinsalzes, ihre Wertigkeit im Sinne Loebs (Wertigkeitsregel) für das Verteilungsverhältnis.

Bei Zusatz von farblosen Salzen zu der Flotte, ändert sich das Verteilungsverhältnis des Farbstoffanions in Abhängigkeit von der Salzkonzentration, infolge des dadurch bewirkten Ausgleiches der Konzentration der Wasserstoffionen und der sonstigen diffusiblen Ionen zwischen Gel und Flotte. Dieser Ausgleich bewirkt eine kleinere bzw. langsamer erfolgende Farbstoffaufnahme und wirkt dadurch *egalisierend*.

Auch das Abziehen von Farbstoffen durch Salzlösungen dürfte in der durch den Salzzusatz beeinflussten Verteilung des Farbstoffanions ihre Erklärung finden.

Schliesslich wird beim Färben mit freier Farbsäure allein die Farbstoffaufnahme nur von der *Wasserstoffionenkonzentration* der Flotte abhängig sein. Die Proteinsalzbildung erfolgt in diesem

Fall nur durch die Einwirkung der Farbsäure. Erhöhen wir die Wasserstoffionenkonzentration der Flotte durch Zusatz einer farblosen Säure, so wird dadurch die Proteinsalzbildung begünstigt, und es muss eine weitere Aufnahme von Farbstoffanionen erfolgen.

Besonders wichtig ist, dass alle diese Überlegungen nur dann exakte Gültigkeit haben, wenn keine schwerlöslichen Proteinsalze zwischen Faser und Farbstoff sich bilden. Die Bildung solcher schwerlöslichen Verbindungen beeinträchtigt um so mehr diesen Vorgang, je geringer die Löslichkeit der entsprechenden Proteinsalze ist. Ebenso sei betont, dass auch keine exakte Gültigkeit vorliegt, wenn durch die sich einstellende Ionenverteilung die Löslichkeit des Farbstoffes im Innern der Faser so weit überschritten wird, dass ein Ausflocken stattfindet und somit weitere Mengen Farbstoff aufgenommen werden. Diese beiden Möglichkeiten bedingen die Echtheit der Färbung. Je grösser die Löslichkeit des Proteinsalzes, um so klarer treten die obigen Gesetzmässigkeiten zum Vorschein.

Auch für die Einbadchromgerbung von Blössen ergeben sich Gesichtspunkte, die für die Theorie dieses Vorganges fördernd sind, da bei der Einwirkung von Säuren auf die Hautsubstanz Proteinsalze sich bilden. Wenn statt der freien Säure, Metallsalzlösungen, die hydrolytisch spaltbar sind, wie z. B. Chromsalzlösungen, auf die Hautsubstanz einwirken, so erfolgt durch die Proteinsalzbildung eine Verschiebung des hydrolytischen Gleichgewichts der innerhalb der Hautsubstanz befindlichen Chromlösung zugunsten der Bildung von Salzsäure und basischen kolloidalen Hydrolyseprodukten (Chromhydroxyd und andere basischen Chromsalze). Durch die Membranwirkung der Hautsubstanz wird in Anwesenheit der Proteinsalze die Diffusion der sich bildenden freien Säure in die Flotte erzwungen, was eine Zunahme der Wasserstoffionenkonzentration in der Flotte mit sich bringt. Diese Tatsache, beeinflusst entscheidend den Gerbungsvorgang. Im Sinne der erörterten Ansichten können sich bei den praktisch in Frage kommenden Konzentrationen und p_H-Werten der Chromlösungen nur die basischen Gruppen der Proteine normalerweise unter Salzbildung betätigen, die Säuregruppen dagegen nicht. Unter Berücksichtigung dieser Gesichtspunkte sind solche Theorien der Gerbung, die sich auf die Annahme einer Proteinsalzbildung zwischen basischen Chromkomplexen und den sauren Gruppen der Hautsubstanz aufbauen mit den neuen Ansichten über die physikalische Chemie der Proteine,

wie sie von PROCTER, WILSON, LOEB u. a. vertreten werden, unvereinbar. In diesem Punkt kommt WILSON in Widerspruch mit seiner eigenen Auffassung. Er nimmt an[1]), dass in so stark sauren Flotten, wie sie in der Praxis der Chromgerbung in Frage kommen (p_H-Gebiet weit unter dem isoelektrischen Punkt) eine basenbindende Wirkung der Proteine vorliegt. Nach der Auffassung von WILSON soll das Chromhydroxyd von der Hautsubstanz unter Bildung von Chromkollagenaten chemisch gebunden werden.

Im Falle, dass Chromsalzlösungen für die Gerbung verwendet werden, in denen das Chrom anionisch vorliegt (zur Anode wandernde Teilchen), ist es mit obigen Überlegungen vereinbar, dass dann diese chromenthaltenden Anionen unter denselben Gesichtspunkten von der Hautsubstanz aufgenommen werden, wie die sonstigen Anionen (z. B. die Farbsäureanionen). Das durch eine derartige primär erfolgende Bindung in dieser Form vorliegende Chrom kann durch sekundäre Wirkungen weitere Veränderungen erleiden, die zu Chromhydroxyd führen oder, falls eine Verbindung mit der Hautsubstanz wirklich vorliegt, mit den basischen Gruppen der Proteine Verbindungen bilden.

Zusammenfassung.

1. In den untersuchten Systemen konnte gezeigt werden, dass bei Hautsubstanz und Wolle die Bedingungen für das Auftreten eines DONNAN-Membrangleichgewichts gegeben sind.

2. Es wurde das Säurebindungsvermögen (Salzsäure) der Hautsubstanz und Wolle in Abhängigkeit von der Wasserstoffionenkonzentration systematisch untersucht und graphisch dargestellt.

3. Es wurde gezeigt, dass man mit Hilfe der DONNANschen Membrantheorie den Quellungsvorgang von Hautsubstanz und Wolle unter der Einwirkung von Säuren in seinem Verlauf rechnerisch erfassen kann, ebenso wie dies von H. R. PROCTER und I. A. WILSON sowie von J. LOEB für die Säurequellung der Gelatine gefunden wurde.

4. Mit Hilfe von Überlegungen, die sich auf die DONNANsche Theorie gründen, konnten Erscheinungen bei der Einwirkung von sauren Farbstoffen in saurer Flotte auf Hautsubstanz, Wolle und Naturseide gedeutet werden, so der allgemeine Vorgang der Aufnahme von Farbstoffanionen, ihre Abhängigkeit von der Wasserstoffionenkonzentration der Flotte, der Gegenwart zusätzlicher Elek-

[1]) J. A. WILSON, Die moderne Chemie in der Lederfabrikation 1925. S. 356.

trolyte, dem Flottenverhältnis, sowie der Farbstoffkonzentration. Bei verschiedenen Farbstoffkonzentrationen konnte diejenige Wasserstoffionenkonzentration der Flotte berechnet werden, bei welcher die jeweilige maximale Farbstoffaufnahme zu erwarten ist. Experimentelle Befunde waren damit in Übereinstimmung.

5. Es konnte gezeigt werden, dass der quantitative Verlauf der für die Einbadchromgerbung massgebenden Hydrolyse der Chromsalzlösungen in der die Hydrolyse fördernden Membranwirkung der Hautsubstanz im Sinne der DONNANschen Theorie ihre Erklärung findet.

6. Auch für die Vorgänge bei der mineralischen Beize der Wolle oder bei der Beschwerung der Naturseide mit Zinntetrachloridlösung, sind dieselben Überlegungen für die hierbei, nach E. ELÖD massgebende Hydrolyse zutreffend; d. h. die Hydrolyse wird durch die Membranwirkung, welche diese Materialien ausüben, beschleunigt und gesteigert.

Der Karlsruher Hochschulvereinigung sind wir für die Bewilligung von Forschungsmitteln zu besonderem Dank verpflichtet.

Karlsruhe, Institut für Chemische Technik, Abt. für Textil- u. Gerbereichemie.

Über die innere Reibung einiger Gase und Dämpfe.

I. Luft und Brom.

Von

H. Braune, R. Basch und W. Wentzel.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 26. 7. 28.)

Die bisher vorliegenden Messungen der inneren Reibung von Gasen und Dämpfen sind in der grossen Mehrzahl nach der Transpirationsmethode ausgeführt; diese bietet namentlich bei der Untersuchung von Dämpfen unter höherer Temperatur erhebliche experimentelle Schwierigkeiten. Infolgedessen beziehen sich die Daten meistens auf ein kleines Temperaturintervall, und die Temperaturabhängigkeit der inneren Reibung ist daher in vielen Fällen nicht genügend genau bekannt. Über höher siedende Stoffe liegt so gut wie gar kein Material vor. Es schien uns deshalb erwünscht, einen Apparat herzustellen, der Messungen nach der Methode der schwingenden Scheiben (die von den experimentellen Nachteilen der Transpirationsmethode frei ist) bis zu Temperaturen von mehreren 100° C auszuführen gestattet. Zur Prüfung der Zuverlässigkeit des Apparates wurde eine Reihe von Messungen an Luft und Bromdampf von Zimmertemperatur bis etwa 600° C ausgeführt, über die im folgenden berichtet wird.

A. Apparatur.

Die Dämpfungsmethode beruht bekanntlich auf der Bestimmung des logarithmischen Dekrements der Torsionsschwingungen, die eine drehbar zwischen zwei festen Scheiben hängende Scheibe in Gegenwart des Gases ausführt. Sie eignet sich am besten für Relativmessungen.

Der Schwingungsapparat musste, da es sich um Versuche mit zum Teil chemisch aggressiven Gasen bei höheren Temperaturen handelte, ganz aus Quarzglas hergestellt werden. Er hatte die aus der Fig. 1 ersichtliche Form: An einem dünnen Quarzfaden hängt zwischen den beiden durchlochten festen planparallelen Quarzscheiben P_1 und P_2 die planparallele Quarzscheibe S, die um ihre vertikale Achse Torsionsschwingungen ausführen kann. Am Rande ihrer unteren Seite trägt sie einen kleinen Zeiger Z, der durch das Fenster F beobachtet werden kann. Das Rohr R vermittelt die Verbindung mit der übrigen Apparatur, während das Rohr A zur Beschickung des Apparates mit zu untersuchenden Stoffen verwendet werden kann.

Es bereitete zuerst einige Schwierigkeiten, den Apparat zusammenzusetzen. Es wurde folgendermassen verfahren: Die obere Scheibe P_1

wurde mit dem dicken Quarzstab Q in der aus Fig. 1 zu ersehenden Weise verschmolzen; nachdem die bewegliche Scheibe S mit dem kurzen zentrisch angeschmolzenen Quarzstiel T zwischen die beiden durchlochten Scheiben gebracht worden war, wurden diese durch drei Stege in dem gewünschten Abstand miteinander verbunden. Der Stab Q trägt oben genau zentrisch über den festen Scheiben das Stäbchen N, an dem der Faden angeschmolzen ist. Es erforderte einige Übung und Sorgfalt, einen brauchbaren Faden von zweckentsprechender Länge und Dicke herzustellen. Der endgültig verwendete Faden ergab eine Schwingungsdauer von 6·54 Sekunden bei Zimmertemperatur. Mit besonderer Sorgfalt wurde darauf geachtet, dass die schwingende Scheibe genau in sich und zu den beiden festen Scheiben parallel schwang. Das fertig montierte Schwingungssystem wurde in den Quarzmantel, dessen Bodenkalotte entfernt war, von unten eingeführt und Q oben mit dem Mantel verschmolzen. Die Masse des Apparates waren folgende:

Länge des Apparates	265	mm
Länge des Fadens	160	,,
Durchmesser der festen Scheiben	46	,,
Abstand derselben	4·5	,,
Durchmesser der beweglichen Scheibe	36	,,
Dicke derselben	1·5	,,
Gewicht derselben	3·64	g
Schwingungszeit bei 17° C	6·54	sek.

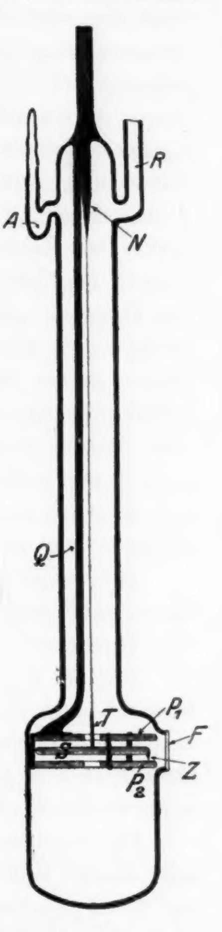


Fig. 1.

Der Schwingungsapparat wurde von einem Eisenstab (2·5 cm Durchmesser und 100 cm Länge) getragen, der im Fussboden festgeschraubt war und oben in einem mit erhöhtem Rand versehenen Teller endigte. In etwa 70 cm Höhe über dem Boden trug der Stab ein horizontales konisches Loch, in das ein Eisenstab hineingesteckt werden konnte. Mit Hilfe des letzteren konnte der vertikale Stab und mit ihm der darauf ruhende Quarzapparat ein wenig um die senkrechte Achse gedreht werden. So liess sich die Scheibe leicht in Schwingungen versetzen. An das

obere Ende des Schwingungsapparates war ein 40 cm langer Quarzstab angeschmolzen; dieser wurde am oberen Ende von einer Zentriervorrichtung gehalten, die es ermöglichte, die Stellung des Apparates bis zum freien Schwingen der Scheibe einzuregulieren. Der Quarzapparat war durch einen Schliff, der am äusseren Rande durch weissen Siegellack abgedichtet war, in Verbindung mit einer Glasleitung, die zu Pumpe, Manometer, Luftzuleitung usw. führte. Der Apparat befand sich in einem senkrechten Röhrenofen. Dessen eisernes Heizrohr von 90 cm Länge und 6 cm innerem Durchmesser hatte in $^1/_3$ seiner Höhe ein Kreuzstück von 30 cm Länge und 3 cm Durchmesser, das an beiden Enden durch Glasfenster verschlossen war. Das Rohr war mit 2 mm dickem Chromnickeldraht bewickelt, ebenso das Kreuzstück bis auf 10 cm an beiden Enden, die frei blieben. Im Interesse einer genaueren Temperaturregulierung war die Ofenwicklung in 4 getrennten Abteilungen ausgeführt. Der Ofen war in einem weiten Blechmantel montiert, der mit gebrannter Magnesia gefüllt war; nur die unbewickelten Enden des Kreuzstückes ragten aus dem Mantel heraus. Dieser hing an zwei Stahlschnüren, welche über zwei Rollen geführt waren und Gegengewichte trugen. So war es möglich den Ofen nach Belieben erschütterungsfrei zwischen zwei seitlichen Schienen die als Führung dienten, hochzuziehen oder herabzulassen.

Der Zeiger der schwingenden Scheibe wurde von hinten durch das Kreuzstück mit einer 100kerzigen Metallfadenlampe beleuchtet und von vorn durch ein Fernrohrmikroskop mit Okularskala beobachtet.

Die an den Schwingungsapparat angeschlossene Glasapparatur bestand aus einem gewöhnlichen Quecksilbermanometer, einem MacLeod-Manometer und einem aus Strahl- und Diffusionspumpe bestehenden Aggregat. Quecksilberdämpfe wurden vom Schwingungsapparat durch eine Falle ferngehalten.

Die Temperaturmessung geschah bei Temperaturen bis zu 450° C mit einem Silberkonstantanthermoelement, dessen kalte Lötstelle auf 20° C gehalten wurde. Die Thermokräfte wurden unter Vorschaltung eines Widerstandes von 700 Ohm mit einem Millivoltmeter von Siemens und Halske gemessen. Für Temperaturen oberhalb 450° C wurde ein Platin-Platinrhodium-Thermoelement benutzt; auch hierbei befand sich die kalte Lötstelle auf 20° C. Die Thermokräfte wurden mit Kompensationsapparat gemessen. Als Vergleichs-EMK diente ein Cadmiumnormalelement, als Nullinstrument ein Spiegelgalvanometer. Zur Eichung der Thermoelemente wurde die EMK bei den Erstarrungs-

punkten von *Sb*, *Zn* und *Cd* nach der Tiegelmethode, von Gold nach der Drahtmethode, sowie bei den Siedepunkten von Wasser und Naphthalin bestimmt. Die Eichung wurde öfter kontrolliert. Das Thermoelement konnte in dem Quarzschutzrohr verschoben werden zur Kontrolle der Temperaturverteilung längs des Schwingungsapparates. Durch Regulieren der Ofenheizungen konnte erreicht werden, dass die Temperatur in einem Bereich von etwa 3 bis 4 cm zu beiden Seiten der Scheibe keine über 1° hinausgehende Unterschiede zeigte; die Temperatur des oberen Teiles des Schwingungsapparates differierte höchstens um einige Grad. Während der Messungen befand sich die heisse Lötstelle des Thermoelementes neben der schwingenden Scheibe.

B. Ausführung und Berechnung der Versuche.

Eine Messung des Dekrements erfolgte stets erst, nachdem das Thermoelement 1 bis 2 Stunden lang Temperaturkonstanz angezeigt hatte. Die Scheibe wurde in Schwingungen versetzt, und zunächst gewartet, bis die gleichzeitig erregten Pendelschwingungen, die sich durch ein ruckweises Wandern des Zeigers bemerkbar machten, abgeklungen waren. Sodann wurde eine Reihe von Umkehrpunkten beobachtet, aus denen dann in der weiter unten beschriebenen Weise der Wert des logarithmischen Dekrements folgt. Vor und nach jeder Dekrementsbestimmung wurde die Temperatur gemessen und aus beiden Werten das Mittel genommen.

J. Cl. Maxwell[1]) hat für die Schwingungen einer Scheibe zwischen zwei festen Scheiben die Formel abgeleitet

$$\eta = \frac{\lambda' - \varkappa}{\tau \cdot A \cdot (1 + x)}. \qquad (1)$$

Hierin bedeutet

η den Koeffizienten der inneren Reibung,
λ' das logarithmische Dekrement,
$\varkappa$ das logarithmische Dekrement im Vakuum (Eigendekrement),
τ die Schwingungszeit,
A eine von den Dimensionen des Apparates abhängige Konstante[2]),

---

[1]) J. Cl. Maxwell, Phil. Trans. **156**, 249. 1866.

[2]) Wegen des verschwindend kleinen Ausdehnungskoeffizienten des Quarzes ist, wie man sich leicht überzeugt, auch bei höheren Temperaturen keine irgendwie ins Gewicht fallende Änderung des Wertes von A gegenüber Zimmertemperatur zu erwarten. Infolgedessen fällt A bei Relativmessungen fort.

x die sogenannte MAXWELLsche Korrektion, die jedoch unter den gegebenen Bedingungen keine merkliche Rolle spielt.

Für Relativmessungen (Luft bei 17° C als Bezugsgas) ergibt sich für die Berechnung von η folgende Formel:

$$\eta : \eta_{290\,\text{Luft}} = \frac{\lambda}{\tau} : \frac{\lambda_{290\,\text{Luft}}}{\tau_{290}}. \tag{2}$$

Hierin ist η der Reibungskoeffizient des Versuchsgases bei T, λ das logarithmische Dekrement, vermindert um das Eigendekrement. Das logarithmische Dekrement ergibt sich aus der Beobachtung der Umkehrpunkte in folgender Weise[1]:

Die Ausschläge des Zeigers[2] aus der Ruhelage nach links mögen mit a_1, a_2, a_3 bezeichnet werden, die nach rechts mit b_1, b_2, b_3. Dann ist:

$$\frac{a_1}{b_1} = k,$$

allgemein
$$\frac{a_n}{b_n} = k \quad \text{und} \quad \lambda = \log k.$$

Es ist nun
$$\frac{a_n}{b_n} \cdot \frac{b_n}{a_{n+1}} = \frac{a_n}{a_{n+1}} = k^2,$$

ebenso
$$\frac{b_n}{b_{n+1}} = k^2,$$

$$\frac{a_n + b_n}{a_{n+1} + b_{n+1}} = \frac{D_n}{D_{n+1}} = k^2$$

allgemein ist
$$\frac{D_n}{D_{n+z}} = k^{2z}.$$

Diese Art der Berechnung ist günstig, weil man die Ruhelage des Zeigers nicht zu kennen braucht.

Tabelle 1. Luft. Heisse Lötstelle: 6·31 Millivolt. $p = 110$ mm Hg.

S_l	S_r	D	$\log(D)$	$6\lambda'$
36·8	162·6	125·8	2·0997	
46·7	153·8	107·1	2·0298	
55·1	146·0	90·9	1·9586	
62·8	139·0	76·2	1·8820	0·2177
69·0	133·8	64·8	1·8116	0·2182
74·1	129·0	54·9	1·7396	0·2190
				$18\lambda' = 0·6549$

[1]) Vgl. VOGEL, Ann. Phys. 4, 43. 1914. [2]) Da es sich um kleine Winkel handelte, konnte ohne merklichen Fehler der abgelesene Ausschlag dem Winkel proportional gesetzt werden.

Tabelle 1 zeigt die Rechnung an einem Beispiel. S_l und S_r bedeuten die Ablesungen auf der Skala beim linken und rechten Umkehrpunkt. D ist eine Schwingungsamplitude (von links nach rechts).

Stets wurden 8 solcher Messreihen hintereinander ausgeführt und das Mittel der λ'-Werte gebildet. Ein beliebig herausgegriffenes Beispiel zeigt den Grad der Übereinstimmung (Tabelle 2).

Tabelle 2. Luft.

Nr.	$18\,\lambda'$	Millivolt
1	0·6549	6·31
2	0·6551	6·31
3	0·6567	6·30
4	0·6593	6·31
5	0·6542	6·32
6	0·6543	6·30
7	0·6553	6·31
8	0·6526	6·32
Mittel:	0·6553	6·31 Millivolt = 590, 6° abs.

$\lambda' = 3{\cdot}640 \cdot 10^{-2}$; $\varkappa = 0{\cdot}4 \cdot 10^{-4}$; $\lambda = \lambda' - \varkappa = 3{\cdot}636 \cdot 10^{-2}$.

Wegen der Gefahr des Nachhinkens der Temperatur im Inneren des Apparates hinter der des Thermoelementes wurden die Werte verworfen, wenn im Verlauf einer solchen Reihe ein Temperaturgang von mehr als 2° (im allgemeinen betrug er nur $^1/_2$ bis 1°) auftrat.

Die Bestimmung des Eigendekrementes wurde in folgender Weise vorgenommen: der Apparat wurde gründlich evakuiert, wobei durch Zwischenschalten einer, mit einer CO_2-C_2H_5OH-Kältemischung gekühlten Falle Quecksilberdämpfe ferngehalten wurden. Durch stundenlanges Erhitzen des Apparates auf 700 bis 800° C wurden Gasreste von den Wänden entfernt. Das erreichte Vakuum wurde mit einem Mc Leod-Manometer gemessen. Die erhaltenen Werte für die Eigendekremente sind in Tabelle 3 zusammengestellt, in welcher p die am Mc Leod-Manometer 3 Minuten nach Abschalten der Pumpen gemessenen Druck bedeutet.

Tabelle 3. Eigendekremente. $\lambda_{290\ \mathrm{Luft}} = 2{\cdot}199 \cdot 10^{-2}$.

T	$p \cdot 10^4$ mm	$\varkappa \cdot 10^4$
290	$<0{\cdot}1$	0·16
560	$<0{\cdot}1$	0·60
770	$<0{\cdot}2$	1·20
810	0·7	1·30
890	0·7	3·90
933	0·7	5·40

Von den angegebenen Eigendekrementswerten müsste streng genommen die Gleitungsreibung der bei diesen geringen Drucken noch vorhandenen Luftmenge abgezogen werden. Doch sind die gemessenen Eigendekrementwerte so klein (im ungünstigsten Falle 1% der Werte, die bei Messungen an Gasen auftreten), dass eine geringe Ungenauigkeit der Zahlen einen Fehler in den Resultaten bedingen würde, den wir auf maximal 0·1% schätzen. Die Schwingungszeit wurde bestimmt, indem die Zeit zwischen 20 aufeinander folgenden Durchgängen durch den Nullpunkt mit der Stoppuhr gemessen wurde. Es ergab sich eine kleine Temperaturabhängigkeit, wie folgende Tabelle 4 zeigt:

Tabelle 4. Temperaturabhängigkeit von τ.

T	$\tau_{beob.}$
940	6·35
864	6·38
772	6·39
672	6·40
592	6·43
556	6·45
505	6·45
455	6·47
400	6·49
356	6·51
294	6·54

Die beobachteten Werte von τ wurden gegen T graphisch aufgetragen und die ausgeglichene Kurve hindurchgelegt. Zur Rechnung nach Formel (2) wurden die Werte von τ aus der Kurve entnommen. Die Abweichungen der gemessenen τ-Werte von der Kurve betragen im Maximum 0·2%.

Es ist übrigens bemerkenswert, dass der Temperaturkoeffizient von τ negativ ist, also die Elastizität mit der Temperatur wächst, während die Fluidität namentlich von 500° C ab (vgl. Tabelle 3) stark zunimmt. Da nach unseren Erfahrungen das Eigendekrement über $t = 660$ sehr steil ansteigt, empfiehlt es sich nicht, für Reibungsmessungen oberhalb dieser Temperatur einen Quarzfaden als Aufhängung zu verwenden.

Als Bezugswert wurde der Reibunskoeffizient der Luft bei 17° C verwendet, der nach der von MILLIKAN[1]) gegebenen Formel

$$\eta_t = 1824 \cdot 10^{-7} - 4{\cdot}93 \cdot 10^{-7}\ (23 - t)$$

zu $1794 \cdot 10^{-7}$ angenommen wurde.

[1]) MILLIKAN, Ann. Phys. 41, 759. 1913.

Innere Reibung der Luft bis 600 Cels.

Die verwendete Luft wurde ausserhalb des Laboratoriums entnommen und durch ein Natronkalkrohr und eine mit konz. H_2SO_4 gefüllte Spiralwaschflasche in den vorher evakuierten Apparat geleitet. Die ersten Messungen bezogen sich auf die Kontrolle der Druckunabhängigkeit der Reibung. Es ergab sich eine Bestätigung bis herab zu Drucken von 6 bis 7 mm. Eine kleine Auswahl der Messungen zeigt Tabelle 5.

Tabelle 5. Abhängigkeit des Dekrements vom Druck.
$T = 294$. $\lambda_{290\,\text{Luft}}$: $2{\cdot}199 \cdot 10^{-2}$.

p mm	$\lambda \cdot 10^2$
0·02	0·70
0·06	1·20
0·17	1·60
17·00	2·225
112·00	2·233
744·00	2·234

Die Messungen an Luft bei verschiedenen Temperaturen geben die Tabellen 6a und 6b wieder, die zwei Messreihen entsprechen, die zeitlich einige Monate auseinander lagen.

Tabelle 6a. Luft.

$$\frac{\lambda_{290}}{\tau_{290}} = \frac{2{\cdot}215 \cdot 10^{-2}}{6{\cdot}542}$$

T	$\lambda \cdot 10^2$	$\eta_{\text{beob.}} \cdot 10^7$
297·0	2·256	1828
292·5	2·240	1815
500·0	3·280	2696
577·3	3·606	2971
912·0	4·866	4053
901·0	4·822	4015
891·0	4·805	4000
890·0	4·815	4008
794·5	4·447	3692
734·0	4·220	3498
665·6	3·963	3251
293·5	2·235	1811
293·0	2·225	1803

Tabelle 6b. Luft.

$$\frac{\lambda_{290}}{\tau_{290}} = \frac{2{\cdot}199 \cdot 10^{-2}}{6{\cdot}542}$$

T	$\lambda \cdot 10^2$	$\eta_{\text{beob.}} \cdot 10^7$
864·5	4·726	3957
943·7	5·017	4210
666·7	3·964	3301
590·6	3·636	3020
771·0	4·321	3613
504·8	3·263	2699
355·3	2·554	2094
454·3	3·036	2505
554·0	3·500	2900
400·8	2·804	2308
294·3	2·243	1831
782·0	4·385	3667

Zur Auswertung der Versuche wurde in folgender Weise verfahren: die innere Reibung der Luft lässt sich, wie schon aus früheren Untersuchungen bekannt ist, bis etwa 400° C sehr genau durch die SUTHERLANDsche Gleichung $\eta = \frac{K \cdot T^{3/2}}{T + C}$ darstellen. Für den mit η proportionalen Ausdruck $\frac{\lambda}{\tau}$ gilt also die entsprechende Gleichung $\frac{\lambda}{\tau} = \frac{K' \cdot T^{3/2}}{T + C}$.

Mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate wurden die Werte von K' und C ermittelt und damit der wahrscheinlichste Wert von $\frac{\lambda_{290}}{\tau_{290}}$ berechnet, der dann als Eichwert zur Bestimmung der $\eta_{\text{beob.}}$-Werte nach Gleichung (2) benutzt wurde.

Eine graphische Darstellung der Resultate gibt Fig. 2, in der $\frac{T^{3/2}}{\eta} \cdot 10^{-7}$ als Abszisse, T als Ordinate aufgetragen ist. Bei Gültigkeit der SUTHERLANDschen Gleichung ergibt diese Art der Auftragung eine

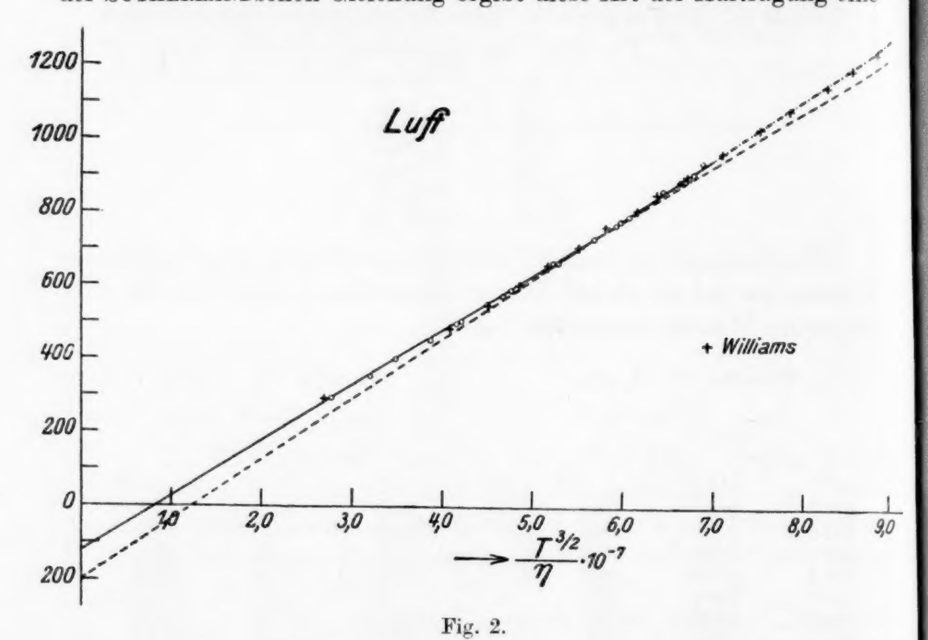


Fig. 2.

gerade Linie; diese schneidet auf der negativen Seite der Ordinatenachse ein Stück ab, das numerisch gleich C ist. Die tatsächlich erhaltene Linie zeigt oberhalb 400° C eine ganz schwache Durchbiegung, wie sie ähnlich bereits vor einiger Zeit von F. A. WILLIAMS[1]) konstatiert wurde. Innerhalb der Genauigkeit der Versuche lässt sie sich ersetzen durch zwei Geraden, die verschiedenen Werten von C entsprechen, und von denen die eine von Zimmertemperatur bis etwa 750° abs., die andere von etwa 650° abs. an aufwärts gilt. Das Gebiet

[1]) F. A. WILLIAMS, Proc. Royal Soc., London, Ser. A **110**, **141**. **1926**.

von 650° bis 750° abs. wird durch beide Geraden genügend genau wiedergegeben.

Die Konstanten der SUTHERLANDschen Formel wurden für beide Gebiete nach der Methode der kleinsten Quadrate ermittelt. Es folgt so

$$\eta = \frac{150{\cdot}26 \cdot 10^{-7} \cdot T^{3/2}}{T + 123{\cdot}6} \quad \text{für } T = 290° \text{ bis } 750° \tag{3}$$

und

$$\eta = \frac{164{\cdot}4 \cdot 10^{-7} \cdot T^{3/2}}{T + 200} \quad \text{für } T > 650° \text{ abs.} \tag{4}$$

In Tabelle 7 sind in Spalte 3 und 5 die nach beiden Formeln berechneten η-Werte den beobachteten gegenüber gestellt.

Tabelle 7. Luft.

T	$\eta_{\text{beob.}} \cdot 10^7$	$\eta_{\text{ber.I}} \cdot 10^7$	Differenz in Prozent	$\eta_{\text{ber.II}} \cdot 10^7$	Differenz in Prozent
292·5	1815	1807	+ 0·4	1670	+ 8·7
293·0	1803	1809	— 0·3	1673	+ 7·8
293·5	1811	1811	± 0·0	1675	+ 8·2
294·3	1831	1816	+ 0·8	1679	+ 9·1
297·0	1828	1829	± 0·0	1693	+ 8·0
355·3	2094	2102	— 0·4	1983	+ 5·6
400·8	2308	2300	+ 0·4	2196	+ 5·1
454·3	2505	2516	— 0·4	2433	+ 3·0
500·0	2696	2695	± 0·0	2626	+ 2·7
504·8	2699	2712	— 0·5	2645	+ 2·0
554·0	2900	2892	+ 0·3	2843	+ 2·0
577·3	2971	2974	— 0·1	2934	+ 1·3
590·6	3020	3021	± 0·0	2985	+ 1·2
665·6	3251	3270	— 0·6	3263	— 0·3
666·7	3301	3274	+ 0·8	3267	+ 1·0
734·0	3498	3485	+ 0·4	3501	— 0·1
771·0	3613	3596	+ 0·5	3626	— 0·4
782·0	3667	3628	+ 1·1	3662	+ 0·1
794·5	3692	3665	+ 0·7	3703	— 0·3
864·5	3957	3865	+ 2·4	3926	+ 0·8
890·0	4008	3936	+ 1·8	4005	+ 0·1
891·0	4000	3939	+ 1·6	4010	— 0·3
901·0	4015	3966	+ 1·2	4039	— 0·6
912·0	4053	3996	+ 1·4	4072	— 0·5
943·7	4210	4081	+ 3·2	4168	+ 1·0

Tabelle 8 zeigt für das untere Temperaturintervall einen Vergleich unserer Werte mit denen früherer Beobachter; die Zahlen sind im wesentlichen einer Zusammenstellung von RANKINE[1]) entnommen. Da die verschiedenen Beobachter voneinander abweichende Bezugswerte der Reibung bei Zimmertemperatur der Auswertung ihrer

[1]) RANKINE, Proc. Royal Soc., London, Ser. A **111**, 219. 1926.

Messungen zugrunde gelegt haben, sind in der Tabelle für einige Temperaturen die Verhältnisse $\frac{\eta_T}{\eta_{288}}$ aufgeführt.

Tabelle 8.

	$\frac{\eta_{373}}{\eta_{288}}$	$\frac{\eta_{456}}{\eta_{288}}$	$\frac{\eta_{573}}{\eta_{288}}$
Breitenbach[1].	1·221	1·419	1·653
Schultze[2].	1·220	1·420	—
Tänzler[3].	1·221	1·419	—
Pedersen[4].	1·204	—	—
Schierloh[5].	1·222	—	—
Schmitt[6].	—	1·423	—
Rankine[7].	1·217	—	—
Fisher[8].	1·223	1·416	1·653
Trautz und Weizel[9]. . . .	1·218	1·403	—
Braune-Basch-Wentzel . .	1·223	1·416	1·653

Wie ersichtlich, fügen sich unsere Werte sehr gut ein, wodurch die Brauchbarkeit der Apparatur genügend bewiesen sein dürfte.

In neuester Zeit hat Williams[10]) nach der Transpirationsmethode Messungen bis 1250° abs. ausgeführt. Rankine[11]) hat in einer kritischen Besprechung der Williamsschen Resultate darauf hingewiesen, dass das Verhältnis $\frac{\eta_{456}}{\eta_{288}}$ bei Williams erheblich von dem von anderen Beobachtern gefundenen abweicht (1·37 gegen 1·42). Ebenso zeigt sich dass das Verhältnis $\frac{\eta_{573}}{\eta_{288}}$ mit dem von Breitenbach angegebenen differiert (1·620 gegen 1·653). Rankine sieht darin einen Grund, die gesamten Resultate Williams anzuzweifeln.

Die wahrscheinlichste Fehlerquelle für diese Unstimmigkeiten liegt nach Rankine in einem mangelhaften Temperaturausgleich zwischen Kapillare und Ofen; demzufolge sollten die Messungen um so ungenauer sein, je höher die Temperatur liegt. In seiner Entgegnung

[1]) Breitenbach, Ann. Phys. **67**, 803. 1899. [2]) Schultze, Ann. Phys. **5**, 140. 1901. [3]) Tänzler, Vrhdlg. Physikal. Ges. **8**, 222. 1906. [4]) Pedersen, Physical Review **25**, 225. 1907. [5]) Schierloh, Diss. Halle 1908. [6]) Schmitt, Ann. Phys. **30**, 393. 1909. [7]) Rankine, Physikal. Ztschr. **11**, 745. 1910. [8]) Fisher, Physical Review **28**, 73. 1909; berechnet nach der von Fisher angegebenen Formel. [9]) Trautz u. Weizel, Ann. Phys. **78**, 305. 1925. [10]) Williams, loc. cit. [11]) Rankine, loc. cit.

auf die Kritik RANKINES betont WILLIAMS[1]), dass vor jeder Messung lange Zeit gewartet wurde und weist mit Recht darauf hin, dass auf jeden Fall bei hohen Temperaturen der Temperaturausgleich sich gerade besonders rasch vollzieht. Man kann daher eher vermuten, dass die Abweichung im Verhältnis $\frac{\eta_{456}}{\eta_{288}}$ bzw. $\frac{\eta_{573}}{\eta_{288}}$ gegen andere Beobachter auf einen Fehler der Messung bei Zimmertemperatur zurückzuführen ist, der vielleicht seinen Grund in mangelhaftem Temperaturausgleich hat. Wir haben deshalb die Messungen von WILLIAMS neu berechnet, indem wir nicht den bei Zimmertemperatur gemessenen Wert als Eichwert benutzten.

Zur Vereinfachung der Rechnung wurden zunächst je neun in einem Temperaturintervall von etwa 50° liegenden Werte zu einem Mittelwert vereinigt, was ohne merklichen Fehler erlaubt ist, weil in einem so kleinen Gebiet die η-T-Kurve von einer Geraden kaum abweicht. Man erhält so die Tabelle 9.

Tabelle 9. $\eta = \eta'_{\text{beob.}} \cdot 1{\cdot}0217$.

T	$\eta'_{\text{beob.}} \cdot 10^7$	T	$\eta'_{\text{beob.}} \cdot 10^7$
(290·0)	(1794)	856·0	3845
486·2	2568	905·8	3974
550·8	2802	969·9	4156
607·1	3016	1037·4	4344
659·1	3201	1089·1	4477
711·0	3367	1153·0	4633
765·3	3568	1199·7	4755
812·4	3678	1249·8	4878

Hierin sind nun die η'-Werte, die ja unter der Annahme berechnet sind, dass die Zimmertemperaturmessung fehlerfrei sei, zunächst als Relativwerte aufzufassen.

Es wurden sodann die η' umgerechnet, indem die Werte bei $T = 550{\cdot}8°$ und $T = 607{\cdot}1°$ dem Mittel unserer und BREITENBACHS gegenübergestellt wurden[2]). Wenn η das Mittel aus unseren und BREITENBACHS[3]) Werten bedeutet, so ergibt sich

$$\left(\frac{\eta}{\eta_1}\right)_{T=550\cdot8} = 1{\cdot}0257; \quad \left(\frac{\eta}{\eta_1}\right)_{T=607\cdot1} = 1{\cdot}0176.$$

Durch Multiplikation der η'-Werte mit dem Mittel beider Quo-

[1]) WILLIAMS, Proc. Royal Soc., London, Ser. A **113**, 233. 1927. [2]) Obwohl FISHERS ausgeglichenen Werte mit unseren praktisch identisch sind, wurden sie wegen der starken Streuung der experimentellen Werte nicht mit zur Mittelbildung verwendet. [2]) Die Werte von BREITENBACH wurden hier aus der von ihm angegebenen Formel errechnet und auf $\eta_{290} = 1794 \cdot 10^{-7}$ bezogen.

tienten 1·0217 würde man also die absoluten η-Werte erhalten; die Rechnung läuft, wie man sieht, darauf hinaus, dass 18 Werte, die zwischen den äussersten Temperaturgrenzen von 526° bis 632° abs. liegen als Eichwerte benutzt werden. In Tabelle 10 sind die neuberechneten WILLIAMSschen und unsere Werte (Spalte 3, berechnet nach Formel 3 und 4) zusammengestellt.

Tabelle 10. Vergleich der neuberechneten Werte von WILLIAMS mit vorliegenden.

T	$\eta_W \cdot 10^7$	$\eta \cdot 10^7$	Differenz in Prozent
290·0	1833	1794	+ 2·2
486·2	2624	2642	− 0·7
550·8	2863	2880	− 0·6
607·1	3081	3076	+ 0·2
659·1	3271	3247	+ 0·7
711·0	3440	3421	+ 0·6
765·3	3646	3605	+ 1·1
812·4	3758	3760	− 0·1
856·0	3928	3898	+ 0·8
905·8	4060	4051	+ 0·2
969·9	4246	4245	± 0·0
1037·4	4438		
1089·1	4574		
1153·0	4734		
1199·7	4858		
1249·8	4984		

Wie nach dem Vorstehenden selbstverständlich, weicht jetzt der WILLIAMSsche Wert bei Zimmertemperatur merklich ab, im übrigen aber ist die Übereinstimmung recht befriedigend. Vergleiche auch Fig. 2, aus der ersichtlich ist, dass die Werte von WILLIAMS auch bei den höchsten Temperaturen sich glatt in unsere Formel 4 einfügen. Danach ist doch wohl einigermassen wahrscheinlich, dass die Abweichung von der SUTHERLANDschen Formel reell ist; bei 1250° abs. würde die Differenz gegenüber der für das untere Temperaturgebiet geltenden Formel etwa 3·5% betragen. Im Gebiet unserer Messungen allerdings ist die Differenz so klein, dass eine reelle Abweichung von der S-Formel nicht mit Sicherheit behauptet werden kann. Übrigens ist die Luft als physikalisches Gemisch kein sehr geeignetes Objekt zur Prüfung der SUTHERLANDschen Gleichung; die Superposition zweier Gleichungen ergibt eine Temperaturabhängigkeit der inneren Reibung, die sich höchstens annähernd durch eine neue derartige Gleichung wiedergeben lässt; zudem fehlt bekanntlich immer noch eine einwandfreie Theorie der Reibung von Gasgemischen.

Innere Reibung von Brom-Dampf.

An die Glasleitung, die vom Apparat zu den Pumpen führte, wurde ein mit Hahn versehenes Gefäss angeschmolzen, in dem sich etwas flüssiges Brom befand. Die Apparatur wurde evakuiert und durch Öffnen des Hahns Bromdampf einströmen gelassen. Diese Operation wurde zur Entfernung der letzten Spuren Luft häufig wiederholt. Zum Schluss wurde der Apparat mit Bromdampf gefüllt, während sich das Vorratsgefäss auf 0° C befand und sodann der Hahn geschlossen. Der Druck des Bromdampfes war also bei Zimmertemperatur (20° C) 66 mm, etwas mehr als ein Drittel des Sättigungsdruckes. Sonst ist über die Ausführung der Versuche nichts Besonderes zu bemerken. Die Ergebnisse zeigt Tabelle 11.

Tabelle 11. Brom. $\frac{\lambda_{290\,\text{Luft}}}{\tau_{290}} = \frac{2{\cdot}215\cdot 10^{-2}}{6{\cdot}542}$.

T	$\lambda\cdot 10^2$	$\eta_{\text{beob.}}\cdot 10^7$
298·0	1·886	1528
296·5	1·881	1524
411·0	2·565	2097
463·0	2·888	2369
515·0	3·197	2626
589·0	3·634	2999
683·0	4·199	3476
808·0	4·936	4106
484·0	3·049	2500
293·5	1·903	1542
292·0	1·883	1526
294·0	1·894	1535
861·0	5·170	4300
622·5	3·832	3163
867·0	5·160	4292

Einige Kontrollmessungen, die seither von Herrn Dipl.-Ing. R. Linke mit dem gleichen Apparat, jedoch mit neuem Quarzfaden (Schwingungsdauer: $\tau_{290} = 13{\cdot}05$ sec, $\tau_{790} = 12{\cdot}76$ sec) angestellt wurden, gibt Tabelle 12.

Tabelle 12. Brom (nach Linke). $\frac{\lambda_{290\,\text{Luft}}}{\tau_{290}} = \frac{4{\cdot}405\cdot 10^{-2}}{13{\cdot}05}$.

T	$\lambda\cdot 10^2$	$\eta_{\text{beob.}}\cdot 10^7$
292·2	3·822	1574
369·0	4·649	1921
524·2	6·481	2698
712·0	8·563	3591
693·6	8·398	3525
789·1	9·421	3967
296·5 [1]	3·726	1535

[1] $p = 21$ mm.

Zwischen beiden Reihen besteht kein die normalen Versuchsfehler übersteigender Unterschied, wie aus der Fig. 3 zu ersehen ist. Zum Vergleich sind die Werte von Rankine eingetragen. Von $T = 460°$ an aufwärts gilt innerhalb der Versuchsfehler, wie aus der exakten Geradlinigkeit der Kurve hervorgeht, die Sutherlandsche Formel, während unterhalb dieser Temperatur zweifellos eine Abweichung

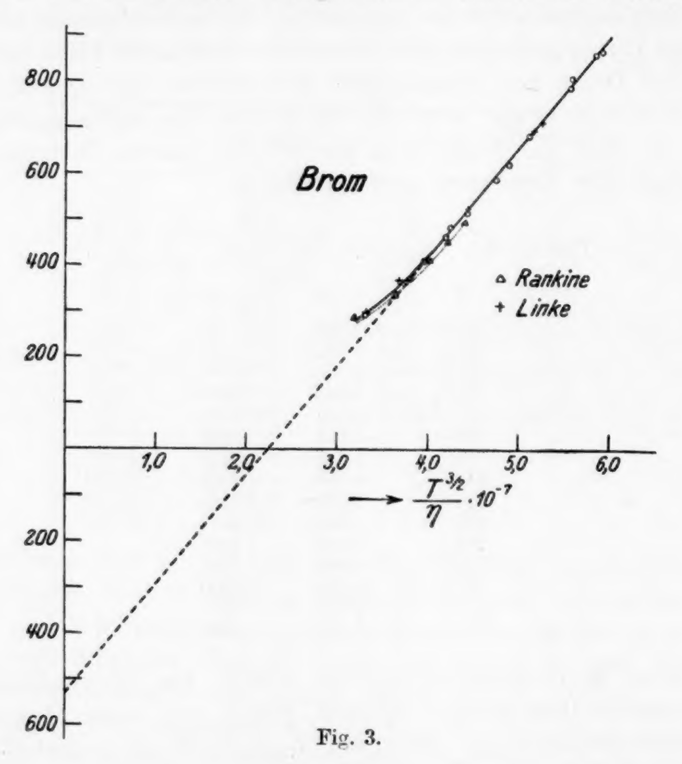


Fig. 3.

besteht. In dieser Beziehung herrscht volle Übereinstimmung mit den Messungen Rankines[1]). Ähnliche Abweichungen von der Sutherlandschen Gleichung wurden z. B. beobachtet von Trautz und Weitzel[2]) an SO_2 und von Zimmer[3]) an Äthylen.

[1]) Rankine, Proc. Royal Soc., London, Ser. A 88, 575. 1913. Rankines Werte liegen übrigens durchweg um etwa 1·5 % niedriger als unsere. Der an sich geringe Unterschied ist um so bedeutungsloser, als die Rankineschen Zahlen Absolutmessungen darstellen. [2]) Trautz und Weitzel, Ann. Phys. (4), 78, 305. 1925. [3]) Zimmer, Vrhdlg. Physikal. Ges. 14, 471. 1912.

Rankine diskutiert u. a. die Möglichkeit, dass das Versagen der Formel bei tiefen Temperaturen auf partielle Assoziation zurückzuführen sei. Er hält diese Erklärung selbst für wenig wahrscheinlich, weil nach seinen Messungen bei 98·7° C die Bestimmungen bei verschiedenen Drucken den gleichen Wert für η lieferten. Nach den mitgeteilten Zahlen ist freilich die Druckvariation zu gering, um in dieser Beziehung überhaupt eine Aussage zu gestatten. Dazu kommt noch, dass bei dieser Temperatur die Abweichung von der Sutherlandschen Formel schon sehr geringfügig ist. Hingegen zeigt der letzte Versuch in unserer Tabelle 12, der bei einem etwa ein Drittel so grossem Druck wie die übrigen ausgeführt ist, durch seine glatte Einfügung wohl mit Sicherheit, dass in der Tat ein wesentlicher Einfluss von Assoziationserscheinungen nicht in Frage kommen kann. Auch ein einfacher Zusammenhang mit der kritischen Temperatur scheint nicht zu bestehen. Bei Brom wird der Anschluss an die S-Formel bei 100° unter der kritischen Temperatur erreicht, bei Jod[1]), das ebenfalls bei tiefen Temperaturen eine analoge Abweichung zeigt, etwa 300° unter der kritischen Temperatur. Dagegen wurde bei dem einatomigen Quecksilberdampf (vgl. die folgende Abhandlung) selbst bei 218° C, wo der Dampfdruck nur etwa 30 mm beträgt, überhaupt keine merkbaren Abweichungen konstatiert (krit. Temp. d. Hg etwa 1450° C°!). Es scheint sich daher um einen Effekt zu handeln, der nur bei Molekülen auftritt[2]). Als Grenzgesetz für nicht zu tiefe Temperaturen gilt die Sutherlandsche Gleichung auch in diesem Falle. Unsere Bromwerte oberhalb $T = 460°$ lassen sich wiedergeben durch die nach der Methode der kleinsten Quadrate berechneten Gleichung (vgl. auch Tabelle 13) $\eta = \frac{236{\cdot}6 \cdot 10^{-7} \cdot T^{3/2}}{T + 532{\cdot}8}$.

Der von Rankine angegebene Wert $C = 460$ bleibt etwas hinter dem von uns gefundenen $C = 533$ zurück. Dies liegt offenbar daran,

---

[1]) A. O. Rankine, Proc. Royal Soc., London, Ser. A **91**, 201. 1915. — Im hiesigen Institut durch Herrn Dipl.-Ing. Linke ausgeführte Messungen ergaben praktisch identische Resultate. [2]) Die Abweichungen von der S-Formel, die z. B. He (auch H_2 und O_2) bei ganz tiefen Temperaturen aufweisen, sind offenbar ganz andersartiger Natur und vermutlich auf die bei diesen Gasen ausserordentlich schwachen Anziehungskräfte zurückzuführen; unter solchen Umständen wird die Temperaturabhängigkeit der inneren Reibung wesentlich mit bestimmt durch den bei Ableitung der S-Gleichung vernachlässigten Umstand, dass die stossenden Moleküle keine starren Kugeln sind, sondern je nach der Grösse der kinetischen Energie mehr oder weniger „eingebeult“ werden.

Tabelle 13. Brom.

T	$\eta_{beob.} \cdot 10^7$	$\eta_{ber.} \cdot 10^7$	Differenz in Prozent
292·0	1526	(1431)	(+ 6·6)
292·2	1574	(1432)	(+ 9·9)
293·5	1542	(1440)	(+ 7·1)
294·0	1535	(1442)	(+ 6·5)
296·5	1524	(1456)	(+ 4·7)
296·5	1535	(1456)	(+ 5·4)
298·0	1528	(1465)	(+ 4·3)
369·0	1921	(1860)	(+ 3·3)
411·0	2097	(2089)	(+ 0·9)
463·0	2369	2367	+ 0·1
484·0	2500	2477	+ 0·9
515·0	2626	2639	− 0·5
524·2	2698	2686	+ 0·4
589·0	2999	3015	− 0·5
622·5	3163	3180	− 0·5
683·0	3476	3473	+ 0·1
693·6	3525	3523	+ 0·1
712·0	3591	3611	+ 0·6
789·1	3967	3967	± 0·0
808·0	4106	4053	+ 1·3
861·0	4300	4288	+ 0·3
867·0	4292	4315	− 0·5

dass seine Versuche nur bis $T = 494$ reichen, so dass er zur Berechnung von C-Messungen heranziehen musste (bei $T = 413$), welche noch auf dem gekrümmten Teil der Kurve liegen. Der Durchmesser des kugelförmig gedachten Moleküls folgt aus unseren Messungen (vgl. folgende Arbeit) zu $\sigma = 3{\cdot}23 \cdot 10^{-8}$ cm.

Zusammenfassung.

1. Es wird ein Apparat aus Quarzglas beschrieben, mit dem Bestimmungen der inneren Reibung von Gasen und Dämpfen bis etwa 650° C möglich sind.

2. Zur Prüfung der Apparatur wurden Messungen der inneren Reibung von Luft und Bromdampf ausgeführt. Die Ergebnisse werden diskutiert.

Hannover, Physikalisch-chemisches Institut der Technischen Hochschule.

Juli 1928.

Über kolloide Kohlelösungen.

Von

H. Lachs und Karolina Gestel.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 16. 7. 28.)

Die Ergebnisse der im hiesigen Institute ausgeführten Arbeiten über kolloide Kohle[1]) haben uns Veranlassung zur Wiederaufnahme des Studiums über diesen Gegenstand gegeben. Einige Eigenschaften — vor allem die optischen — wollten wir genauer untersuchen[2]). Dann kam uns in erster Linie darauf an, zu versuchen, ob man auf dem Wege der SABBATANIschen Reaktion zwischen Rohrzucker und Schwefelsäure und unter Zuhilfenahme der Ultrafiltration zu annähernd gleichteiligen Hydrosolen von Kohle gelangen kann. Von vornherein lässt sich dies nicht sagen: wir wissen noch zu wenig Allgemeines über die Verteilung der Partikelgrössen in Solen je nach der Darstellungsart — wenn nicht die Keimmethode in Betracht kommt. Es hat sich ergeben, daß man unter bestimmten Bedingungen zu definierten und reproduzierbaren Systemen gelangt, in welchen die dispersen Teilchen in nicht weiten Grenzen differieren. Über die Resultate dieser Untersuchung möchten wir hier kurz berichten[3]).

Die Herstellungsart der Ausgangssole entsprach im wesentlichen der Vorschrift von SABBATANI[4]), nur war die Dialyse viel weiter getrieben.

1·5 g Rohrzucker wurde zu 20 cm^3 konzentrierter Schwefelsäure in einem vollkommen trockenen Gefässe in kleinen Mengen hinzugefügt. Das nach 24 Stunden entstandene Produkt wurde tropfenweise mit 80 cm^3 Wasser gemischt, wobei Sorge getragen wurde, dass

[1]) H. BLASZKOWSKA und Z. BLASZKOWSKA, Ber. d. Ges. d. Wiss. Warschau 9, 261. 1916. H. LACHS, J. Phys. Rad. (6) 3, 101. 1922. ST. GOLDBERG, Kolloid-Ztschr. 30, 230. 1922. [2]) Wir möchten an dieser Stelle Herrn P. SCHERRER in Zürich unseren aufrichtigsten Dank aussprechen für die Röntgenaufnahme unserer Präparate zu einer Zeit (1923), wo wir hier noch keine Möglichkeit hatten dies zu tun. Einige früher beschriebenen ultramikroskopischen Beobachtungen wurden 1922 von einem von uns (L.) im Institut für anorganische Chemie der Universität Göttingen nachgeprüft. Es sei auch hier dem Direktor des Instituts, Herrn R. ZSIGMONDY, für freundliche gastliche Aufnahme bester Dank gesagt. [3]) Ausführlicher wird diese Arbeit an anderer Stelle erscheinen. [4]) SABBATANI, Kolloid-Ztschr. 14, 29. 1914.

die Temperatur nicht über 20° stieg. Um die Schwefelsäure zu entfernen, wurde die Lösung der Dialyse unterworfen. Die Dialysatoren (aus Pergamentpapier, von etwa 200 cm³ Inhalt) wurden öfters gewechselt und dank ihrer grossen Oberfläche (Form nach Hatschek) fiel die Konzentration der Schwefelsäure ziemlich rasch, — auch ohne besondere Maßregeln. Nach 8—10 Tagen hatte man schon in der Aussenflüssigkeit keine Schwefelsäure nachweisen können. Die Dialyse wurde dann unterbrochen und die Lösung, die inzwischen sich auf 175 cm³ verdünnt hatte, gesammelt; ihre H_2SO_4-Konzentration war nahe 0·0001 norm.

Das so entstandene Sol lässt sich sehr gut reproduzieren, vorausgesetzt, dass die erwähnten Verhältnisse in bezug auf Temperatur und Menge der reagierenden Stoffe genau eingehalten sind. Das Sol hat eine bräunlichrote Farbe und ist vollkommen klar. Der Gehalt an fester Substanz ist 0·8—0·9 g pro Liter. Seine spezifische Leitfähigkeit bei 25° beträgt in einem Falle $51{,}6 \cdot 10^{-5}$ und die des Dispersionsmittels $48{,}7 \cdot 10^{-5}\,\mathrm{Ohm}^{-1}$. Die kataphoretische Geschwindigkeit der anodisch wandernden Partikelchen war nicht weniger als $19 \cdot 10^{-5} \frac{\mathrm{cm}}{\mathrm{sec/volt}}$ gemessen. Durch gelindes Verdampfen kann man dieses Sol mehrfach konzentrieren. Man kann so zu etwa zehnfach konzentrierteren Solen gelangen, die ihr Aussehen wochenlang nicht ändern.

Im Paraboloid- und im Immersions-Ultramikroskop erscheinen in diesem Sole sehr kleine vereinzelte funkelnde Teilchen und neben diesen schwer sichtbare Submikronen. Ist das Sol aber konzentriert, dann ist die Zahl der funkelnden Teilchen viel grösser. Längeres Erwärmen begünstigt nicht die Bildung der funkelnden Teilchen. Das ursprüngliche Sol während 20 Stunden in einem zugeschmolzenen Rohre bei 90° gehalten, hat sich ultramikroskopisch nicht merklich geändert. Dasselbe gilt auch für konzentriertere Sole.

Wie schon früher beschrieben wurde[1]), zeigt die Lösung der kolloiden Kohle keine Doppelbrechung. Eine genauere Untersuchung im Freundlich-Institut hat auch ergeben, dass die Strömungsdoppelbrechung dieses Sols unmerkbar gering ist. Man bekommt mit dem Zocherschen Polariskop, bei dem man das Sol zwischen gekreuzten Polarisationseinrichtungen rotieren lässt, kein Achsenkreuz und keine Aufhellung beim Fliessen unter 45°, auch bei sehr empfindlichen Einstellungen.

[1]) H. Lachs, loc. cit.

Schon im Jahre 1923 hat P. Scherrer in Zürich drei unserer Präparate untersucht und keine Kristallinterferenzen gefunden. „Es zeigte sich nun“ — nach seiner damaligen schriftlichen Mitteilung — „mit aller Sicherheit, dass das Präparat absolut amorph ist, also jedenfalls kein ‚amorpher‘ graphitischer Kohlenstoff vorliegt, wie man ihn etwa im Russ aus Acetylen bekommt. Die Aufnahmen zeigen alle nur den einen breiten Ring, den man bei Flüssigkeiten bekommt und aus dem man nur auf das Volumen des Moleküls schliessen kann, ein Raumgitter liegt bestimmt nicht vor.“

Eine rein chemische Untersuchung trifft auf grosse Schwierigkeiten. L. N. Söhngen[1]) wiederholte die Versuche von Sabbatani und fand, dass der bei der Reaktion von Schwefelsäure und Rohrzucker entstandene suspendierte Stoff folgende Zusammensetzung hat: $C = 53$—56%, $H = 4{\cdot}3$—$4{\cdot}6\%$ und $O = 39$—42%; er kann deshalb genau genommen kaum als kolloider Kohlenstoff bezeichnet werden. Aus den Versuchen von P. C. L. Thorne[2]) ist zu entnehmen, dass die Sole selbst nach verlängerter Dialyse andere Substanzen als reinen Kohlenstoff enthalten. Die wichtige Frage, ob die disperse Phase noch irgendwelche Funktionen einer Zuckerart besitzt, lässt sich nach Angaben, die wir einer privaten Mitteilung von C. Neuberg in Dahlem verdanken, im wesentlichen beantworten. Die Lösung reduziert nämlich die Fehlingsche Mischung direkt, wenn auch nur schwach. Sie gibt auch eine Reaktion nach Molisch. Dieses könnte auf Spuren noch anhaftenden Zuckers bezogen werden. Da aber nach Behandlung mit Ozon beide Reaktionen viel deutlicher ausfallen und ausserdem die Orzinprobe positiv wird, so liegt die Vermutung nahe, dass ein stark anhydrisiertes Kohlenhydrat bzw. Zersetzungsprodukte eines solchen in der eigentlichen Substanz des Kohlesols vorliegen. Nach unseren Frfahrungen ist die Zusammensetzung der dispersen Phase in erster Linie vom Feuchtigkeitsgrad der zur Darstellung des Sols verwendeten Schwefelsäure abhängig. Bei einem Wassergehalte von etwa 5% ist die entstehende kolloide Lösung trübe, aber beständig. Bei noch höherem Wassergehalte kann man zu Lösungen von nur temporärer Existenz gelangen; ihre disperse Phase enthält aber keine reduzierenden Stoffe.

Die von uns hergestellte kolloide Kohle zeichnete sich durch grosse Beständigkeit aus; nach 6 Jahren hat sich eine Lösung nicht

[1]) N. L. Söhngen, Chem. Weekbl. **11**, 593. 1914. [2]) P. C. L. Thorne, J. Chem. Soc. **109**, 202. 1916; Kolloid-Ztsch. **31**, 119. 1922.

geändert. Unter dem Einflusse verschiedener Elektrolyte koaguliert sie, wobei die Koagulationswerte (für 2 Stunden) für Sole, die zu verschiedenen Zeiten hergestellt sind, sehr wenig voneinander differieren. Es folgen die Ergebnisse der Koagulationsversuche:

$LiCl$	$NaCl$	KCl	$CsCl$	
1400	1350	600	450	Millimole/Liter
$BaCl_2$	$AlCl_3$	$ThCl_4$		
30	0·5	0·35		„ „

Die Lösungen über den Koagulaten waren gefärbt. Nur unter der koagulierenden Wirkung von $Th^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ war die überstehende Lösung farblos, d. h. nur in diesem Falle war die Koagulation vollständig. Dies spricht zugleich dafür, dass das hergestellte Kohlesol nicht gleichteilig ist, und zwar Teilchen mit ausgeprägt verschiedenem Dispersitätsgrad besitzt. Die Ultrafiltration hat dies bestätigt.

Obgleich das Kohlesol vollkommen klar und seine Teilchen im Ultramikroskop sehr klein und nur zum Teil auflösbar sind, bewirkt das Filtrieren sogar durch sehr grobporige Membranfilter (nach Zsigmondy[1]) eine beträchtliche Abscheidung der dispersen Phase. Es hat sich nämlich ergeben, dass von dem Kohlesol etwa 70% Teilchen durch ein grobporiges, 5-Sekunden-Membranfilter, etwa 15% durch ein 30-Sekunden-Filter, und der Rest, etwa 15%, durch ein 170-Sekunden-Ultrafilter zurückgehalten bleibt. Die Farbe dieser Filter wird durch diese Operation nicht geändert, der zurückgehaltene Stoff lässt sich in jedem Falle mechanisch entfernen, — dringt also nicht in das Innere der Filterporen ein. Adsorption tritt nicht auf.

Das ursprüngliche Kohlesol ist also nicht gleichteilig, es besteht aus drei Fraktionen verschiedener Teilchengrösse, von denen eine der Menge nach stark überwiegt. Zur Charakterisierung eben dieser Fraktion sei noch gesagt, dass ein 2-Sekunden-Filter unter den genannten Bedingungen sich sehr stark färbt, der Filterrückstand lässt sich nicht abwaschen und das Filtrat hat beinahe dieselbe Farbe, wie das bei dem 5-Sekunden-Filter. Dagegen färbt sich nur spurenhaft das 1-Sekunden-Filter.

Um sich einen Begriff über die Teilchengrösse der kolloiden Kohle zu machen, wurde — da die ultramikroskopische Methode hier undurchführbar war — die mittlere Porengrösse der Filter annähernd mittels kolloider Goldlösungen von verschiedenem bekanntem Teilchen-

[1]) Bezogen von der Membranfiltergesellschaft in Göttingen.

durchmesser nach dem von ZSIGMONDY und BACHMAN[1]) angegebenen Verfahren bestimmt. Dies kann, wie unsere Versuche lehren, leider nicht in engen Grenzen geschehen.

Die Goldlösungen wurden nach der Hydroxylaminmethode nach REITSTÖTTER[2]) unter Zuhilfenahme eines Keimsols vorbereitet. Die mittlere Teilchengrösse dieser Lösungen wurde bestimmt durch das ultramikroskopische Auszählen der *Hyx* 3-Lösung:

Goldlösungen	Au_P	$Au_{Hyx\,1}$	$Au_{Hyx\,2}$	$Au_{Hyx\,3}$	$Au_{Hyx\,4}$	$Au_{Hyx\,5}$
Mittlere Teilchengrösse in $\mu\mu$	4·4	8·8	17·6	35·2	70·4	140·8

Das Verhalten der unsrigen Ultrafilter diesen Goldlösungen gegenüber war wie folgt:

Die zuückgehaltenen Mengen der dispersen Phase.

	Au_P	$Au_{Hyx\,1}$	$Au_{Hyx\,3}$	$Au_{Hyx\,4}$	$Au_{Hyx\,5}$
Ultrafeinfilter 170 Sekunden	92 %	100 %	—	—	—
Membranfilter 130 Sekunden	—	99 %	100 %	—	—
70 „	—	—	75 %	—	—
60 „	—	—	—	—	—
30 „	—	—	—	100 %	—
25 „	—	—	—	95 %	—
15 „	—	—	—	50 %	—
10 „	—	—	—	—	100 %
5 „	—	—	—	—	30 %
2 „	—	—	—	—	2 %
1 „	—	—	—	—	—

Auf Grund dieser Ergebnisse kann geschlossen werden, dass im Kohlesol 75 % Teilchen einen Durchmesser besitzen, der nahe gleich bzw. wenig grösser als 140·8 $\mu\mu$ ist. 15 % Teilchen haben einen Durchmesser von annähernd 70·4 $\mu\mu$, und der Durchmesser der übrigen 15 % Teilchen von der Grössenordnung 4·4 $\mu\mu$ ist. Die grossen Teilchen müssten sehr bald sedimentieren, falls sie massiv erfüllt wären. Nun ist aber das Kohlesol sehr beständig, was nur damit in Beziehung gebracht werden kann, dass es aus stark hydratisierten Sekundärteilchen besteht. Es erinnert in diesem seinen Verhalten an das von ZSIGMONDY und CARIUS[3]) beschriebene Kieselsäuresol. Die

[1]) R. ZSIGMONDY und W. BACHMAN, Z. anorgan. Chem. **103**, 1. 1918. [2]) REITSTÖTTER, Inaug.-Diss. Göttingen 1917. R. ZSIGMONDY und THIESSEN, Das kolloide Gold. S. 64. 1926. [3]) R. ZSIGMONDY und C. CARIUS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **60**, 1047. 1927.

beiden Systeme bestehen aus grossen Partikelchen — Polyonen, dessen starke Hydratation Bedingungen schafft, unter denen keine Schichtenbildung erfolgt. Diese Hydratation ist im Falle des Kohlesols wahrscheinlich auf das in der eigentlichen Substanz der Partikelchen vorhandene anhydrisierte Kohlenhydrat bzw. seiner Zersetzungsprodukte zurückzuführen.

Sehr interessant ist das Verhalten der einzelnen Filterrückstände. Im frischen, nicht allzu trockenen Zustand löst sich z. B. der Filterrückstand mit den Teilchen von ungefähr 140·8 $\mu\mu$ im Durchmesser sehr leicht in demselben Volumen Wasser, in welchem er sich ursprünglich fand; die Lösung ist vollkommen klar. Wird sie durch ein 5-Sekunden-Filter filtriert, so wird der vorher gelöste Rückstand wieder zurückgehalten; das Filtrat ist vollkommen farblos. Man kann diese Operation mehrmals wiederholen, ohne einen Unterschied in dem Auflösungsvermögen, auch in dem ultramikroskopisch verfolgten Bilde, wahrzunehmen. Auf diese Weise kann man Kohlesole — vom Teilchendurchmesser annähernd 140·8 $\mu\mu$ — erhalten, die von grosser Reinheit sind. So war, um ein Beispiel zu nehmen, in einem Falle die spezifische Leitfähigkeit des Sols bei 25° gleich $1{\cdot}74 \cdot 10^{-5}$, bei mehrmaligem Auflösen $0{\cdot}6 \cdot 10^{-5}$ gegenüber $51{\cdot}6 \cdot 10^{-5}$ Ohm^{-1} des Ausgangssols. Dabei waren die Koagulationswerte dieselben wie die des ursprünglichen Sols.

Die auf dem 5-Sekunden-Filter gesammelte Substanz zeichnet sich durch sehr grosse Löslichkeit aus; sie löst sich in einem 2-, 10-, und 40fach kleineren Volumen von Wasser auf, als es die ursprüngliche Lösung war, in der sie sich fand. Wir haben auf diesem Wege monodisperse kolloide Kohle von ziemlich hoher Konzentration erhalten. Bei einem Gehalte von 12 g pro Liter hat die Lösung eine ölartige Konsistenz und scheint sich nicht merklich mit der Zeit zu ändern.

Die auf dem 30- bzw. 170-Sekunden-Filter gesammelte Substanz verhält sich, was die Löslichkeit anbetrifft, ebenso wie die erste Fraktion.

In Anbetracht der Ergebnisse, die neulich B. Lange [1]) im Anschluss an die theoretischen Befunde von R. Gans [2]) erhielt, nämlich dass der Polarisationszustand des Tyndallichts als eine Funktion der Teilchenform für jedes Kolloid höchst charakteristisch ist, war es interessant, in dieser Richtung auch unser Sol zu untersuchen. Dies

[1]) B. Lange, Z. physikal. Chem. **132**, 1. 1928. [2]) R. Gans, Ann. Phys. **37**, 881. 1912. **47**, 290. 1915. **62**, 331. 1920. Siehe auch Ann. Phys. **65**, 97. 1921. Z. Physik **17**, 3531. 1923. **29**, 231. 1924.

geschah auf unsere Bitte durch Dr. B. LANGE. Dabei ergab sich, dass wenn man, um den Wert der Depolarisation eines Einzelteilchens Θ_0 (durch Berechnung) zu erzielen, das monodisperse Sol mit dem Teilchendurchmesser etwa 140·8 $\mu\mu$ mit sehr reinem destilliertem Wasser verdünnte, man zu Verhältnissen gelangte, die durch die Kurve der Fig. 1 gegeben sind. Der Θ_0-Wert scheint nur wenig von Null verschieden zu sein; man würde schliessen, die Teilchen unseres Kohlesols weichen nicht merklich von der Kugelform ab. Wenn man

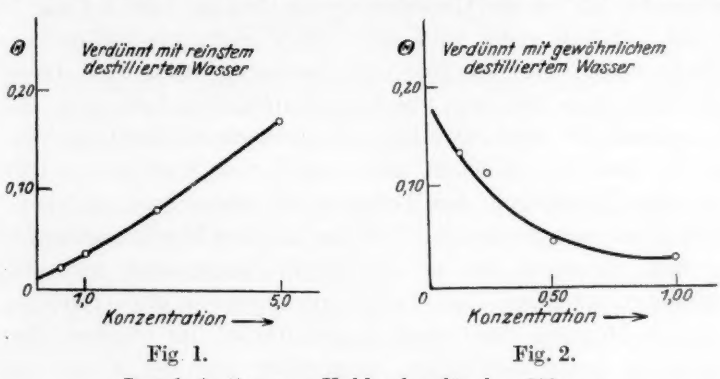


Fig. 1. Fig. 2.

Depolarisation von Kohlesolen für $\lambda = 600$ mμ.

aber dasselbe Sol mit gewöhnlichem destilliertem Wasser verdünnte, bekam man merkwürdigerweise, wie Fig. 2 zeigt, ein Ansteigen der gemessenen Depolarisation mit der Verdünnung, — eine Erfahrung, die bisher noch nicht gemacht wurde und hier nur als vorläufige Beobachtung mitgeteilt wird. Es hat nämlich den Anschein, als koagulierten die Kohleteilchen unter diesen Bedingungen ausgesprochen asymmetrisch, wie es z. B. beim Rühren von Kupferoxyd- und Goethitsolen beobachtet wurde[1]). Das Auftreten der funkelnden Teilchen kann vielleicht damit im Zusammenhang stehen.

Zusammenfassung.

1. Die kolloide Kohle, nach der SABBATANIschen Methode hergestellt, kann als definiertes und reproduzierbares System charakterisiert werden. Es ist wahrscheinlich, dass ein stark anhydrisiertes Kohlenhydrat bzw. Zersetzungsprodukte eines solchen in der eigentlichen Substanz des Kohlesols vorliegen.

[1]) Siehe H. FREUNDLICH und H. KROCH, Z. physikal. Chem. **124**, 155. 1926.

2. Im ultramikroskopischen Bilde des Ausgangssols erscheinen schwer sichtbare Submikronen; in konzentrierteren Solen auch funkelnde Teilchen. Das Sol zeigt keine Strömungsdoppelbrechung. Das Röntgendiagramm weist auf keine Kristallinterferenz hin.

3. Zwecks Orientierung in der Verteilung der Partikelgrössen wurde das Verhalten beim Ultrafiltrieren studiert. Das Kohlesol enthält 70% Teilchen vom Durchmesser etwa 140·8 $\mu\mu$. Die Teilchen der zwei anderen Fraktionen von je 15% sind bedeutend kleiner; ihr Durchmesser ist von der Grössenordnung 70·4 $\mu\mu$ bzw. 4·4 $\mu\mu$. Trotzdem die Teilchen gross sind und durch grobporiges Filter zurückgehalten werden, sind die Sole sehr beständig. Dies wird darauf zurückgeführt, dass die Sole aus Sekundärteilchen bestehen, die sehr stark hydratisiert sind. Das ultramikroskopische Verhalten des Ausgangssols lässt sich vielleicht auch durch diese Hydratation erklären.

4. Das Überwiegen der Teilchen mit annähernd gleichem Dispersitätsgrade und die Resolubilität der auf dem Membranfilter zurückgehaltenen Substanz hat es ermöglicht, annähernd monodisperse Kohlesole zu erhalten, vom Teilchendurchmesser etwa 140·8 $\mu\mu$.

5. Die Messung der Depolarisation (Gans) hat ergeben, dass die Teilchen in diesen Kohlesolen unmerkbar von der Kugelform abweichen.

Warschau, Gesellsch. d. Wissensch., Abt. f. Kolloidchemie, u. Labarat. f. physik. Chemie u. Elektrochemie der Freien Universität Polens.

Über heterogene Elementarreaktionen I.

Einwirkung von Cl_2 auf Cu.

Von

L. Frommer und M. Polanyi.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie.)

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 2. 8. 28.)

Nach vorläufigen Versuchen scheint es, dass die Reaktionen der Halogene mit Metallen mit hoher Stossausbeute und geringer Temperaturabhängigkeit verlaufen. Als ein Beispiel einer solchen Reaktion wird die Einwirkung von Cl_2 auf Cu messend verfolgt.

In den letzten Jahren hat sich zahlreiches Erfahrungsmaterial dafür ergeben, dass es eine Gruppe besonders einfach verlaufender Gasreaktionen gibt, die als Elementarreaktionen bezeichnet wurden. Diese Art Reaktionen, die bei doppelter Umsetzung von freien Atomen mit Molekülen beobachtet worden sind, werden dadurch gekennzeichnet, dass bei ihnen die Stossausbeute und deren Temperaturabhängigkeit lediglich durch die Wärmetönung bestimmt werden, so dass ihnen keine eigentliche Aktivierungswärme zukommt. Es verläuft nämlich eine solche Reaktion in exothermer Richtung so, dass nahezu jeder Stoss erfolgreich ist, während in endothermer Richtung annähernd der wirksame Bruchteil der Stösse

$$\frac{n}{n_0} = e^{-\frac{Q}{R \cdot T}}$$

ist, worin Q die Wärmetönung bedeutet.

Auf Grund von orientierenden Vorversuchen[1]), bei denen die Einwirkungen von Chlor und Brom auf verschiedene Metalle und Legierungen abgetastet wurde, sind wir zu der Erwartung gekommen, dass es auch bei heterogenen Reaktionen eine Gruppe von ähnlich einfachen Prozessen gibt, deren Verlauf mit dem der Elementarreaktionen die folgenden Züge gemeinsam hat:

---

[1]) In diesem Zusammenhange sei auch auf die Untersuchungen von Strutt (Proc. Royal Soc. A. **87**, 302. 1912) über die katalytische Einwirkung von Silberoxyd auf den Ozonzerfall bei geringem Drucke hingewiesen, die gezeigt haben, dass praktisch fast jedes Ozonmolekül, das auf die Silberoxydoberfläche trifft, zerstört wird.

a) sehr hohe Stossausbeute, und dementsprechend
b) sehr geringe Temperaturabhängigkeit der Stossausbeute sowie
c) geringe chemische Spezifizität.

Freilich ist von vornherein auf den wesentlichen Unterschied im Bilde der heterogenen Reaktionen gegenüber dem der homogenen hinzuweisen, der durch die Notwendigkeit geboten wird, bei den ersteren die Adsorption in die Überlegungen einzubeziehen.

Die Versuchsreihe, deren erstes Glied die vorliegende Arbeit bildet, hat zum Ziel, das etwaige Vorhandensein solcher Reaktionen, die im folgenden als „heterogene Elementarreaktionen" bezeichnet werden, sicherzustellen und ihren Mechanismus aufzuklären.

Die Untersuchung wird so vorgenommen, dass das Gas im Vakuum unter sehr geringen Drücken auf ein solches Metall einwirkt, mit dem es bei der Reaktionstemperatur leichtflüchtige Produkte bildet, deren Verdampfung mit Sicherheit so schnell vor sich geht, dass die Oberfläche stets als von diesen frei betrachtet werden kann. Diese Methode ermöglicht es, infolge des langsamen Reaktionsverlaufes auch solche Reaktionen, die bei jedem Stoss vor sich gehen, messend zu verfolgen; sie gestattet ferner, bei der Bestimmung der wirksamen Metalloberfläche deren Rauhigkeit wegen der Grösse der freien Weglänge zu vernachlässigen; endlich gibt sie die Gewähr dafür, dass weder die Diffusion noch die Verdampfungsgeschwindigkeit bestimmend für den Reaktionsverlauf sein kann.

Die Anordnung ist so getroffen, dass die Temperatur des Metalles varriiert werden kann, unabhängig von der des Gases, die bei den nachstehend mitgeteilten Versuchen durchweg gleich der Zimmertemperatur war, bei späteren Versuchen jedoch gleichfalls variiert werden wird.

Wir haben in dieser Art zunächst die Einwirkung von Chlor auf Kupfer genau untersucht. Die Ergebnisse finden sich in der nachstehenden Tabelle (S. 203),

Diese Tabelle, die sämtliche durchgeführten Hauptversuche enthält, weist eine befriedigende Übereinstimmung der parallelen Messungen auf, ausgenommen den einen herausfallenden Versuch Nr. 5, den wir als Fehlversuch ansehen.

Wir finden also, dass bei 470° C jeder 3,3te bis 4,4te Stoss zur Umsetzung führt, und dass eine Erhöhung der Temperatur um etwa 300° diese Ausbeute nur etwa auf das Anderthalbfache steigert.

Tabelle 1.

Versuch Nr.	Cu-Temperatur in °C	Reaktionsdauer in Min.	Gesamter Cu-Umsatz in Grammatom $\times 10^3$	Titrierte $CuCl_2$-Menge in Mol $\times 10^3$	Cl_2-Druck am Quarzfadenman. in mm Hg $\times 10^3$	Cl_2-Druck am Reaktionsort in mm Hg $\times 10^3$	Spezif. Cu-Umsatz in $\frac{\text{Grammatom}}{\text{cm}^2\ \text{sec}}$ $\times 10^7$	Stossausbeute $= \frac{\text{Umgesetzte } Cu\text{-Atome}}{Cl_2\text{-Stösse}}$	$\frac{CuCl_2\text{-Moleküle}}{\text{Umgesetzte } Cu\text{-Atome}}$
1	470°	70	1·10	0·82	$2{\cdot}6_5$	1·0	0·90	0·23	>0·75
2	„	53	0·99	0·80	$2{\cdot}5_5$	1·2	1·41	0·30	>0·81
3	„	68	2·63	—	4·8	2·6	3·03	0·29	—
4	„	61·5	2·04	1·43	4·5	2·8	2·54	0·23	>0·70
5	700°	84	3·50	—	9·2	6·5	3·31	0·13	—
6	750°	92	1·99	1·13	2·3	0·8	1·15	0·36	>0·57
7	„	56	1·54	0·90	2·3	1·1	2·23	0·51	>0·60
8	„	31	14·39	9·1	40·0	30·0	50·8	0·42	>0·63

Wenn man aus den gefundenen Daten in der üblichen Art die Aktivierungswärme (Q) berechnen würde, so ergäbe sich

a) aus der Stossausbeute $\left(\frac{n}{n_0}\right)$ bei 470° C nach der Gleichung

$$\frac{n}{n_0} = e^{-\frac{Q}{R \cdot T}}$$

$$Q = 2 \text{ kcal.}$$

b) aus der Temperaturabhängigkeit der Stossausbeute nach der Gleichung

$$\frac{d \ln \frac{n}{n_0}}{d \ln T} = \frac{Q}{R T^2}$$

$$Q = 2{\cdot}_6 \text{ kcal.}$$

Die Kleinheit dieses Wertes Q, die mit der Grösse und der geringen Temperaturabhängigkeit der Stossausbeute gleichbedeutend ist, weist nochmals auf die Eigenart der hier beschriebenen Reaktion hin. Übrigens ist es zweifelhaft, ob ein so kleiner Wert von Q überhaupt als Aktivierungswärme im üblichen Sinne angesehen werden kann, zumal der allgemeine Ausdruck für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante wegen deren Beziehung zur Gleichgewichtskonstanten auch andere als exponentielle Temperaturabhängigkeiten enthält.

Die Diskussion des Reaktionsmechanismus wollen wir einstweilen bis zur Erlangung eines reicheren Erfahrungsmaterials — insbesondere über analoge Reaktionen — aufschieben. Einen Beitrag hierzu dürfte die Tatsache liefern, dass das Reaktionsprodukt vorwiegend aus dem bei der Temperatur des Metalles unbeständigen $CuCl_2$ besteht. Es ist daher anzunehmen, dass primär dieser Körper gebildet wird, und dass das daneben in geringer Menge auftretende Cu_2Cl_2 sekundär durch Zersetzung des Primärproduktes entsteht. Demnach liegt es nahe, den Elementarprozess darin zu sehen, dass ein adsorbiertes Cl_2-Molekül ein Cu-Atom aus dem festen Gitterverbande an sich reisst.

Bei einer näheren Analyse des Reaktionsvorganges müsste dessen Temperaturabhängigkeit als Produkt der Temperaturabhängigkeit der Verweilzeit und der Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit der adsorbierten Cl_2-Moleküle dargestellt werden. Bei einer solchen Betrachtungsweise ergibt sich der Reaktionsvorgang dann als temperaturunabhängig, wenn die Aktivierungswärme der adsorbierten Moleküle mit der Adsorptionswärme derselben übereinstimmt.

Anordnung und Durchführung der Versuche.

In den Fig. 1 bis 4 ist die Versuchsanordnung im Schema dargestellt. Die Reaktion vollzieht sich innerhalb des mit einem gut anliegenden Einlagerohr R_2 versehenen Reaktionsrohrs R_1, dessen eines Ende durch den ungefetteten , mit Quecksilber gedichteten Hahn H_1 und die auswechselbare Capillare K mit dem das Chlor enthaltenden Gefäss G verbunden ist und dessen anderes Ende, das durch das seitlich angesetzte Ausfriergefäss F und den Fetthahn H_2 mit der Diffusionspumpe und dem Macleod in Verbindung steht, durch den mit Fettschliff abgedichteten Stopfen S_1 verschlossen wird. An diesen Stopfen ist ein enges, weit in das Reaktionsrohr hineinragendes Rohr R_3 angeschmolzen, das in den Schliff S_2 ausmündet. Dieser trägt die feste Reaktionskomponente, den Kupferring Cu von etwa den in Fig. 4 angegebenen Abmessungen, dessen Bohrung ein dem Schliff S_2 genau entsprechender Hohlkonus ist. Die Drähte des Platinrhodiumthermoelements T zur Messung der Cu-Temperatur sind bei E abdichtend in das Rohr R_3 hinein- und durch die Bohrungen B_1 und B_2 des Schliffs S_2 (Fig. 2, 3) nach dessen Oberfläche hinausgeführt, wo sie auf etwa 5 mm Länge zu einem Messende vereinigt sind. Dieses ist in der von B_1 ausgehenden, in den Schliff S_2 eingearbeiteten Rinne D gelagert, deren Tiefe etwas geringer ist als die Dicke des Messdrahtes, so dass der stramm darübergeschobene Kupferring durch die Keilwirkung des Konus kräftig gegen das Thermoelement gedrückt wird. Infolge des hierdurch entstehenden kleinen Ringspaltes zwischen dem Schliff S_2 und dem Kupferring werden auch die Innenfläche des letzteren und das Messende des Thermoelementes während der Reaktion ein wenig vom Chlor beaufschlagt.

Diese Temperaturmessvorrichtung ist, wie auf Grund von Vorversuchen anzunehmen ist, bei Temperaturen bis zu 500° hinreichend zuverlässig. Bei höheren

Temperaturen liefert sie (wohl infolge der Wärmeausdehnung des *Cu*) gelegentlich ungenaue Angaben; daher wurde bei den Versuchen Nr. 6 bis 8 zur Kontrolle ein optisches Pyrometer verwandt. Die Temperaturbestimmung dürfte bei diesen Ver-

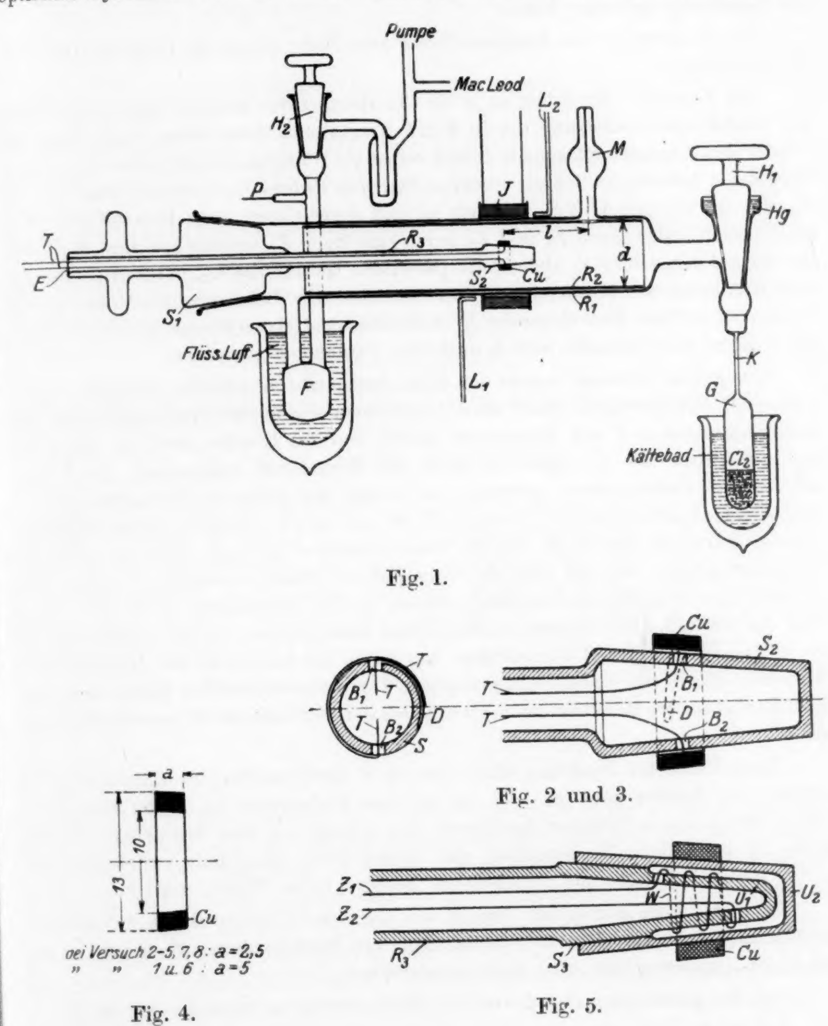


Fig. 1.

Fig. 2 und 3.

Fig. 4.

Fig. 5.

suchen einen Fehler von höchstens 4 % (30°) aufweisen, der für den Zweck der vorliegenden Arbeit belanglos ist.

Die Beheizung des Kupferringes erfolgt durch einen die Spule I durchfliessenden Hochfrequenzstrom. Diese Spule wird während der Versuche zur Abführung der in ihr entstehenden Wärme mit (durch L_1 und L_2 zugeleiteter) Pressluft gekühlt.

Zur Bestimmung des Chlordruckes ist am Reaktionsrohr ein Quarzfadenmanometer M angeordnet, dessen Abstand l vom Reaktionsorte so gering als möglich, d. h. gerade so gross bemessen ist, dass mit Sicherheit kein Niederschlag bis ins Manometer gelangen kann.

An der Leitung vom Ausfriergefäss F zum Hahn H_2 ist ein Palladiumröhrchen P angeordnet.

Für Versuche, bei denen auch die Chlortemperatur variiert wird, ist an Stelle der Hochfrequenzbeheizung die in Fig. 5 dargestellte Anordnung vorgesehen, bei der der den Kupferring tragende Schliff selbst als Heizöfchen ausgebildet ist. Dieses Heizöfchen besteht aus der am vorderen Ende des Rohres R_3 sitzenden Quarzspindel U_1, die mit einem Schliff S_3 versehen ist und einige Gänge einer Heizwicklung W[1]) trägt (deren Zuleitungen Z_1 und Z_2 durch das Rohr R_3 hindurchgeführt sind) und aus der auf den Schliff S_3 abdichtend passenden Quarzhülse U_2, deren Aussenschliff dem Hohlkonus des Kupferringes Cu entspricht. Die Beheizung des Chlors erfolgt durch eine auf das Reaktionsrohr R_1 aufgebrachte Heizwicklung. Die Temperatur des Kupfers wird lediglich mittels optischen Pyrometers gemessen.

Vor jedem Versuche wurde der dafür bestimmte Kupferring gereinigt, genau vermessen und gewogen. Nach dem Auspumpen wurde die Apparatur durch das Palladiumröhrchen P mit Wasserstoff gefüllt und das Kupfer dabei für einige Minuten auf etwa 700° C ausgeheizt, dann der Wasserstoff abgepumpt, das Kupfer auf die Versuchstemperatur gebracht und an das (bis dahin bei Zimmertemperatur befindliche) Ausfriergefäss F flüssige Luft bis zu einer bestimmten Höhe angesetzt. Hierauf wurde der Hahn H_1 für die Reaktionsdauer geöffnet, während deren die Kupfertemperatur und das Quarzfadenmanometer ständig beobachtet wurden. Die Heizung musste häufig nachreguliert werden, da die Temperatur des Kupfers während der Versuche Schwankungen vollführte; diese wurden im allgemeinen kleiner als ± 20° C gehalten und überschritten nur selten für Bruchteile von Minuten diese Grenzen. Die in die Tabelle eingetragenen Temperaturen stellen Mittelwerte dar. Eine Entladung im Reaktionsraume wurde bei den verwandten Drücken nicht beobachtet.

Nach beendeter Reaktion wurde die in F niedergeschlagene Chlormenge N_2 titriert, das Kupfer gewogen und die in dem Einlagerohr R_2 niedergeschlagene $CuCl_2$-Menge durch Titration bestimmt. Der geringe auf dem Schliff S_2 und dem Rohr R_3 befindliche Niederschlag, der offensichtlich gleichfalls vorwiegend aus $CuCl_2$ bestand, konnte aus apparativen Gründen nicht titriert werden.

Es wurde kein merklicher Angriff des auf der Schliffoberfläche befindlichen Messendes des Thermoelementes beobachtet; ein Einfluss dieses Fremdstoffes auf die Chlor-Kupferreaktion wird nicht angenommen.

Aus den gemessenen Daten wird die Stossausbeute in folgender Art bestimmt:

Aus der Reaktionsdauer τ und der den vorderen Teil von R_2[2]) durchströmenden Chlormenge

$$N_1 = \text{Chlorumsatz}^{3)} + N_2$$

[1]) Die Heizwicklung W ist in Fig. 5 der Deutlichkeit halber angeschnitten dargestellt [2]) Dabei wird die geringe, durch den Ringspalt zwischen R_1 und R_2 strömende Chlormenge vernachlässigt. [3]) Bei der Ermittlung des Chlorumsatzes

ergibt sich der Druckabfall im Reaktionsrohr vom Quarzfadenmanometer bis zum Reaktionsort bei Annahme der Gültigkeit der KNUDSENschen Gleichung zu

$$\Delta p_1 = \frac{3}{4\sqrt{2\pi}} \cdot \frac{N_1}{\tau} \cdot \sqrt{\frac{p}{\varrho}} \cdot \frac{l}{\left(\frac{d}{2}\right)^3}.$$

Ferner ergibt sich der Druckabfall vom Reaktionsort bis zum Ausfriergefäss F zu

$$\Delta p_2 = \frac{3}{4\sqrt{2\pi}} \cdot \frac{N_2}{\tau} \cdot \sqrt{\frac{p}{\varrho}} \cdot \left(R - \frac{l}{\left(\frac{d}{2}\right)^3}\right),$$

worin R den (durch Vorversuch bestimmten) Strömungswiderstand vom Quarzfadenmanometer bis zum Ausfriergefäss F bedeutet.

Hieraus ergibt sich (wenn p den am Quarzfadenmanometer bestimmten Druck bedeutet) der Druckabfall am Reaktionsort

$$\Delta p = p - \Delta p_1 - \Delta p_2,$$

der der weiteren Rechnung zugrunde gelegte mittlere Druck am Reaktionsort

$$p_r = \frac{1}{2}(p - \Delta p_1 + \Delta p_2).$$

Dieser Wert p_r ist infolge seiner indirekten Ermittlung mit einer gewissen Unsicherheit behaftet, die jedoch auch im ungünstigen Falle 30% wohl nicht übersteigt, also für die Folgerungen, die wir aus der vorliegenden Arbeit gezogen haben, nicht wesentlich ist. Insbesondere wird die gefundene Temperaturabhängigkeit der Stossausbeute durch diesen Fehler, der bei allen Versuchen in der gleichen Richtung liegt, nicht berührt.

Aus dem mittleren Druck p_r ergibt sich die Beaufschlagung des Kupfers mit Cl_2-Molekülen je Flächeneinheit zu

$$\frac{N_0 \cdot p_r \cdot c}{\sqrt{6\pi}},$$

worin N_0 die beim Einheitsdruck bei der Cl_2-Temperatur in der Volumeinheit enthaltene Molekülzahl und c die Wurzel aus dem mittleren Quadrat der Geschwindigkeit bedeuten. Der spezifische Cu-Umsatz ist gegeben durch den ausgewogenen Gesamtumsatz, die Versuchsdauer und die freie Oberfläche, die aus den beiden Stirnflächen und der äusseren Mantelfläche des Kupferringes und den beiden (zur Berücksichtigung der Beaufschlagung der Innenfläche hinzuzuzählenden) Querschnitten des Ringspaltes (zwischen Quarzschliff S_2 und Kupferring) an den beiden Stirnseiten besteht.

---

ist als gebildete $CuCl_2$-Menge nur der durch Titration gefundene Betrag in Rechnung gestellt und angenommen, dass der überschiessende Teil des umgesetzten Kupfers zu Cu_2Cl_2 geworden ist. Dies ist (wegen des nicht titrierten $CuCl_2$-Niederschlags auf dem Schliff S_2 und dem Rohr R_3) ungenau, der Fehler ist jedoch vernachlässigbar klein.

Aus diesen Werten ergibt sich das als Stossausbeute angesehene Verhältnis

$$\frac{\text{Umgesetzte } Cu\text{-Atome}}{Cl_2\text{-Stösse}},$$

dessen Wert in Spalte 9 der Tabelle eingetragen ist.

Zusammenfassung.

Aus der Stoßausbeute der Reaktion zwischen Cu und Cl_2 (bei 750° etwa 0·43; bei 470° etwa 0·26) sowie aus ihrer Temperaturabhängigkeit ergibt sich übereinstimmend eine verschwindend kleine Aktivierungswärme dieser Reaktion.

Der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft danken wir dafür, daß ihre Unterstützung die Durchführung dieser Arbeit ermöglicht hat.

Zur Kinetik der Reaktion zwischen Calcium und Stickstoff[1]).

Von

A. von Antropoff und E. Germann.

(Mit 11 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 13. 7. 28.)

Die Ursachen des verschiedenen Reaktionsvermögens verschiedener Calciumproben mit Stickstoff sollen festgestellt werden. Hierbei erweist es sich, dass eine Oberfläche von reinstem Calcium mit reinstem Stickstoff sehr schnell reagiert und die älteren entgegengesetzten Beobachtungen durch Spuren von Sauerstoff im Stickstoff vorgetäuscht waren. Ein Nitridgehalt hat keinen Einfluss auf die Aktivität. Diese wird in technischem Calcium durch mikroskopische Einschlüsse von metallischem Natrium, die sich dicht unter der Oberfläche befinden, bewirkt, und kann auch künstlich durch Zusatz von Spuren von Natrium auf die Calciumoberfläche hervorgerufen werden. Hierbei leitet das Natrium die Reaktion nur ein, hat weiter keinen Einfluss auf den Verlauf und muss daher nicht als Katalysator, sondern als „Reaktionserreger" angesprochen werden.

A. Einleitung.

Das Calcium wird in letzter Zeit vielfach zur Befreiung der Edelgase von beigemengtem Stickstoff benutzt. Die Reaktion zwischen Calcium und Stickstoff

$$3Ca + N_2 = Ca_3N_2$$

erfolgt mit geschmolzenem Calcium oder Calciumdampf immer sehr schnell. Ihre praktische Bedeutung besteht jedoch darin, dass sie auch mit festem Calcium mit genügender Geschwindigkeit erfolgen kann, und zwar mit einem Geschwindigkeitsmaximum bei 400 bis 440°, so dass die Absorption auch in Apparaten aus gewöhnlichem Glas durchgeführt werden kann. Hierbei hat es sich jedoch gezeigt, dass verschiedene Calciumproben sich sehr verschieden verhalten können. Während einige Proben beim Erwärmen schon bei 320° reagieren und bei 400° schnell und quantitativ in Nitrid verwandelt sind, kann man andere Proben tagelang im Stickstoff erhitzen, ohne dass eine Reaktion eintritt. Obgleich sich schon mehrere Forscher mit der Reaktion und ihren Eigentümlichkeiten beschäftigt haben, schien uns das Problem der verschiedenartigen Wirkungsweise des Calciums weder praktisch noch theoretisch gelöst zu sein, weshalb auch wir eine Untersuchung der Reaktion in Angriff nahmen, über die im folgenden berichtet werden soll.

[1]) Die Untersuchung wurde mit freundlicher Unterstützung der I. G. Farbenindustrie A. G., Werk Autogen, Griesheim a. M. ausgeführt.

Die wichtigsten Ergebnisse anderer Forscher, die beim Beginn unserer Arbeit vorlagen, sind folgende:

A. Sieverts und R. Brandt[1]) stellten fest, dass Calciumproben von verschiedener Herkunft oder Vorbehandlung sich in der Reaktionsgeschwindigkeit so stark unterscheiden, dass man von aktivem und inaktivem oder passivem Calcium sprechen kann. Dann fanden sie, dass die Reaktion bei 400 bis 440° ein Geschwindigkeitsmaximum aufweist und unterhalb des Schmelzpunktes des Calciums vollständig zum Stillstand kommt. Schliesslich machten sie die merkwürdige Entdeckung, dass die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Dicke der gebildeten Nitridschicht zunimmt. Alle diese Befunde sind von den späteren Arbeiten und auch von uns bestätigt worden. Nicht bestätigt hat sich dagegen die Annahme, dass die Aktivität durch ein grobes Kristallgefüge bewirkt werden kann.

O. Ruff und H. Hartmann[2]) finden, dass völlig reines Calcium gegen Stickstoff ganz oder fast ganz passiv ist, und dass die Kristallstruktur auf die Reaktion keinen Einfluss hat, die Reaktion aber durch Katalysatoren beschleunigt wird. Als positive Katalysatoren wirken nach diesen Autoren alle unedleren Metalle, als das Calcium, mit Ausnahme des Lithiums, welches die Reaktion hemmen soll, und das mit Calcium legierte Calciumnitrid. Als Massstab für die Aktivität diente ihnen die Zeit, welche erforderlich war, um aus einer bestimmten Menge eines Stickstoff-Argongemisches den Stickstoff zu entfernen. Mit jeder Calciumprobe wurden zwei Versuche ausgeführt. Die erhaltenen Zahlen, die für uns von Interesse sind, sind in der folgenden Tabelle angeführt:

Legierung	Handels-Rohkalium	Dasselbe umgeschmolzen	Dasselbe mit Nitrid 0·3% N_2	1·0% N_2	3·0% N_2
Zeit in Min.	90, 60	55, 35	30, 20	15, 10	25, 15
Legierung	0·88% *Li*	2·0% *Na*	4·9% *K*	11% *Sr*	16% *Ba*
Zeit in Min.	∞ ∞	15, 40	20, 20	45, 30	25, 30

Positiv wirkte auch Blei, die anderen untersuchten Metalle hatten keine oder eine verlangsamende Wirkung. Als sicheres Mittel für die

---

[1]) A. Sieverts und R. Brandt, Z. angew. Chem. **29**, 402. 1916. R. Brandt, Z. angew. Chem. **27**, 424. 1916 und Dissertation Leipzig 1915. A. Sieverts, Z. Elektrochem. **22**, 15. 1916. [2]) O. Ruff und H. Hartmann, Z. anorgan. Chem. **121**, 167. 1922.

Aktivierung geben RUFF und HARTMANN einen Gehalt von 5 % Nitrid an. Auf die theoretischen Betrachtungen von RUFF[1]) kommen wir im theoretischen Teil zurück.

Die Ergebnisse von RUFF und HARTMANN schienen uns keine Lösung des uns interessierenden Problems zu sein. Wir suchten nach einer Erklärung für die Aktivität und Passivität des Calciums, d. h. der wenigstens nach Zehnerpotenzen zu bemessenden Unterschiede in den Reaktionsgeschwindigkeiten, bei analytisch kaum nachzuweisenden Unterschieden in der Zusammensetzung. Demgegenüber erscheinen uns die von RUFF und HARTMANN beobachteten Unterschiede als bedeutungslos. Man vergleiche z. B. die Werte für das umgeschmolzene Calcium und die Legierung mit 2 % Natrium. Es scheint sich hier nur um eine relativ geringe und wenig reproduzierbare Erhöhung der Aktivität eines an sich schon aktiven Rohcalciums zu handeln.

Dazu konnten die Resultate betreffs der Wirkung des Nitridgehalts von E. FALK[2]) und uns nicht bestätigt werden. E. FALK stellte zur Nachprüfung der Versuche von RUFF und HARTMANN durch Zusammenschmelzen Nitridlegierungen von 5 und 18 % Nitrid aus einem besonders reinen technischen Calcium her, das selbst 2 % Nitrid enthielt. Alle drei Legierungen waren vollständig inaktiv. Dann sei noch folgende interessante und lehrreiche Beobachtung von FALK angeführt. Er zersägte ein grösseres Stück von einem Calcium mittlerer Aktivität in zwei Hälften, tat beide zusammen in einen Tiegel und erhitzte sie mit Stickstoff. Während die eine Hälfte sofort reagierte und in $^1/_2$ Stunde quantitativ in Nitrid verwandelt war, konnte die andere Hälfte noch mehrere Stunden weiter erhitzt werden, ohne die geringste Reaktion zu geben. Die gleiche Beobachtung, dass von mehreren aus einem Stück geschnittenen Proben ein Teil sich aktiv und der andere passiv verhält, haben auch wir wiederholt gemacht (vgl. S. 215 und 217).

Die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchungen können dahin zusammengefasst werden, dass trotz einer Anzahl von sehr interessanten Beobachtungen, die Ursachen für das aktive und passive Verhalten des Calciums noch vollständig unerklärt geblieben sind. Wir setzten deshalb die Untersuchungen fort, wobei wir einen Erfolg von der Anwendung reinster Materialien und mikroskopischer Beobachtungen der Calciumoberflächen erhofften.

---

[1]) O. RUFF, Z. physikal. Chem. **100**, 419. 1922. [2]) E. FALK, Diplomarbeit, Karlsruhe 1926; Diss. Bonn 1928.

Während der Ausführung dieser Untersuchung erschien noch eine ausgezeichnete Untersuchung von W. Frankenburger[1]) über die Reaktion zwischen Lithium und Stickstoff, deren Ergebnisse auch für die Deutung unserer Beobachtungen von grösster Wichtigkeit waren[2]).

B. Experimenteller Teil.

1. Versuche mit technischem Calcium.

Zur Beurteilung der Aktivität der Calciumproben wurden diese in ein Rohr aus schwerschmelzbarem Glas oder durchsichtigem Quarzglas gebracht. Dann wurde auf Hochvakuum evakuiert, aus einer Gas-

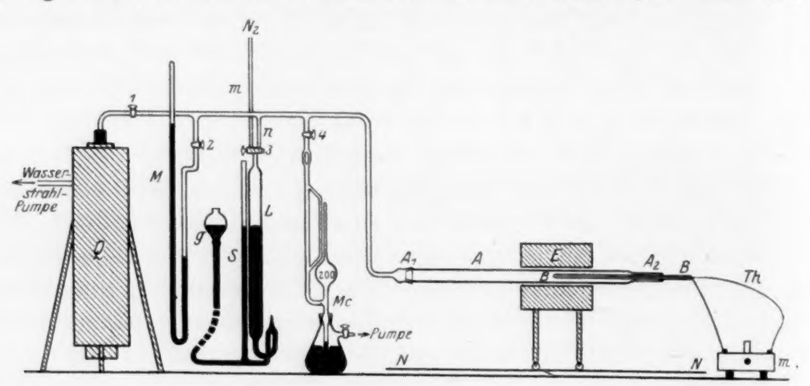


Fig. 1.

bürette Stickstoff bis auf Atmosphärendruck eingeleitet und das Rohr mit den Proben im elektrischen Ofen auf 400° erhitzt. Durch die Erwärmung und Ausdehnung des Gases sank zuerst der Quecksilberspiegel in der Bürette. Der Beginn des Steigens zeigte annähernd den Eintritt der Reaktion an, dessen Temperatur notiert wurde. Die eigentliche Reaktion wurde immer bei 400° durchgeführt. Wenn längere Zeit keine Absorption mehr zu konstatieren war, wurde der Versuch abgebrochen. Durch Wägung der Proben vor und nach dem Versuch wurde festgestellt, in welchem Masse sie in Nitrid verwandelt waren.

In Fig. 1 ist der Apparat abgebildet. Es bedeuten: *Q* eine Quarzstufenstrahlpumpe von Hanf und Buest, *M* ein gewöhnliches Quecksilbermanometer, *L* die Gasbürette, *Mc* ein MacLeod-Manometer,

[1]) W. Frankenburger, Z. Elektrochem. **32**, 481. 1926. [2]) Es sei hier auch hingewiesen auf die Monographie: W. Moldenhauer, Die Reaktionen des freien Stickstoffs. Gebr Borntraeger. 1920.

A das mit Schliff versehene Reaktionsrohr aus Glas oder Quarz, *E* ein elektrischer Ofen, der auf Rollen und Schienen stand, so dass er jederzeit fortgeschoben werden konnte, um die Proben zu besichtigen, und *B* ein Innenrohr, das das Thermoelement aufnahm.

Der Stickstoff wurde einer Bombe entnommen und mit Natriumhydrosulfit, Kalilauge, Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd gereinigt, und in einem an die Bürette angeschmolzenen Vorratsgefäss

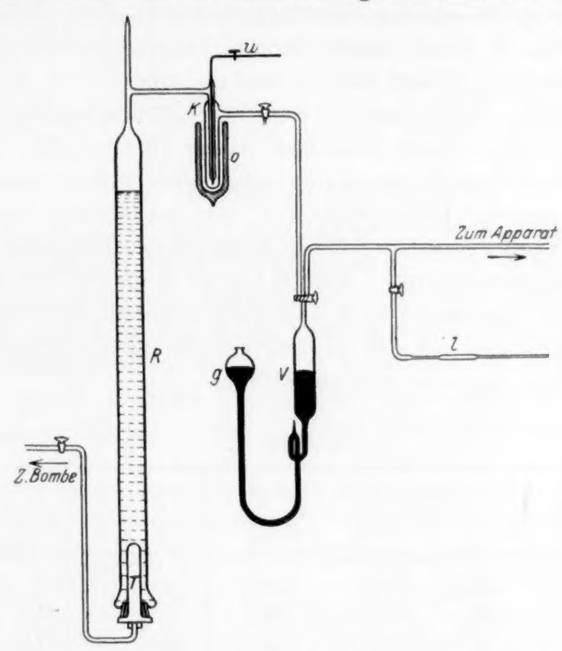


Fig. 2.

über Quecksilber aufbewahrt. Bei Anwendung von sechs Waschflaschen mit Natriumhydrosulfit und einer Durchströmungsgeschwindigkeit von 1 Gasblase pro Sekunde sank der Sauerstoffgehalt von 1·4 auf 0·1 %.

Um die letzten Spuren von Sauerstoff zu entfernen, wurde später der von H. Kautsky und H. Thiele[1]) beschriebene, ausgezeichnete Apparat angewandt, der in Fig. 2 in Verbindung mit unserer Apparatur abgebildet ist. Der Stickstoff wird durch die poröse Tonzelle *T* ge-

[1]) H. Kautsky und H. Thiele, Z. anorgan. Chem. **152**, 342. 1926.

drückt und steigt in feinster Verteilung durch das 150 cm hohe Rohr *R*, das mit alkalischer Hydrosulfitlösung gefüllt ist. In *K* wird die Feuchtigkeit durch flüssige Luft entfernt. *V* ist das Vorratsgefäss und *C* ist ein Rohr, das eine Kultur von Leuchtbakterien enthält, deren Leuchten anzeigt, wenn das Gas mehr als 0·0007 % Sauerstoff enthält.

Vom technischen Calcium standen uns eine Reihe von Proben zur Verfügung, die wir von den Bitterfelder Werken erhalten hatten und schon von E. Falk untersucht worden waren. Wir wählten für unsere Untersuchung drei Sorten aus, die wir mit *A*, *B* und *C* bezeichnen wollen. Diese waren für die Untersuchung besonders geeignet, weil Proben von *A* ohne Ausnahme immer aktiv waren, von *B* bald aktiv und bald passiv waren und schliesslich von *C* immer inaktiv waren. *A* war ein Rohprodukt. *C* ein besonders reines Produkt (gepresster, runder Stab) und *B* eine Sorte mittlerer Reinheit. Tabelle 1 zeigt die Analysenresultate. Von *B* konnte keine Analyse ausgeführt werden, da es verbraucht war. Der Natriumgehalt kann, durch einen geringen Natriumgehalt der Reagenzien, in allen Analysen um den gleichen Betrag zu hoch geraten sein.

Tabelle 1.

Verunreinigung	In Calcium *A* in Prozent			In Calcium *C* in Prozent		
	I	II	Mittel	I	II	Mittel
Na	0·39	0·35	0·37	0·16	0·25	0·20
Mg	0·01	0·04	0·025	0·31	0·55	0·43
Al	0·62	0·24	0·43	0·12	0·07	0·09
Fe	0·87	0·22	0·545	—	—	—
SiO_2	0·60	0·57	0·585	0·47	0·50	0·48
Ca_3N_2	3·22	3·40	3·31	2·25	2·30	2·28
$CaCl_2$	—	—	—	0·68	0·64	0·66

a) Versuche mit Calcium *A*.

Aus einem Block von Calcium *A* wurden drei Proben in das Rohr gebracht. Bei 350° setzte plötzlich eine so schnelle Absorption ein, dass das Ablesen an der Bürette unmöglich wurde. In 35 Minuten war die Reaktion beendet. Im ganzen waren 340 cm³ N_2 absorbiert. Tabelle 2 (Versuch 1) zeigt die Resultate der Wägungen. Alle Proben waren quantitativ in Nitrid verwandelt. Der Wert über 100 % erklärt sich durch die Zersetzung des Nitrids an der feuchten Luft.

Ein zweiter Versuch, wieder mit drei Proben des Calciums *A*, gab wieder das gleiche Resultat. Die Reaktion setzte unterhalb 400° ein und dauerte diesmal 3 Stunden, wohl infolge der Grösse der Probe 1.

Tabelle 2. Calcium *A*.

Gewicht	Versuch 1			Versuch 2		
	1.	2.	3.	1.	2.	3.
vor Absorption . . .	0·265	0·663	1·582	16·78	1·013	0·897
nach „ . . .	0·326	0·815	1·884	20·65	1·237	1·098
Nitrid, berechnet . .	0·326	0·815	1·946	20·642	1·246	1·104
Umsatz in Prozent .	100	100	106	100	100	100

b) Versuche mit Calcium *B*.

Es wurden jetzt ein Stab vom Calcium *B* in sechs Teile geschnitten und alle sechs Proben in das Rohr gebracht. Erst 40 Minuten, nachdem 400° erreicht waren, setzte die Absorption ein. Nach Schluss der Absorption wurde noch mehrere Stunden weiter erhitzt. Im ganzen waren die Proben 10 Stunden auf 400° gehalten worden. Die Tabelle 3 zeigt das charakteristische Ergebnis für diese Calciumsorte und für das wechselnde Verhalten des Calciums im allgemeinen.

Tabelle 3. Calcium *B*.

Gewicht	1.	2.	3.	4.	5.	6.
vor Absorption . . .	0·115	0·120	0·088	0·122	0·115	0·144
nach „ . . .	0·116	0·153	0·090	0·125	0·133	0·148
Nitrid, berechnet . .	0·131	0·147	0·108	0·150	0·133	0·183
Umsatz in Prozent .	7	108	10	10	100	10

Da die Einer in den Prozentzahlen innerhalb der Wägefehler liegen, kann man sagen, dass die Proben 2 und 5 quantitativ in Nitrid verwandelt sind, während 1, 3, 4 und 6 nicht, oder nur in sehr geringem Mass reagiert haben, obgleich alle Proben durch Zerschneiden eines Stabes erhalten waren.

c) Versuche mit Calcium *C*.

In zwei Versuchen mit Calcium *C* wurden aus einem Stück fünf Proben geschnitten und 10 Stunden im Stickstoff erhitzt und dann zwei Proben aus einem anderen Stück genommen und 3 Stunden er-

hitzt. An der Gasbürette wurde in beiden Versuchen keine Absorption beobachtet und die Proben hatten ihr Gewicht nicht verändert. Das Calcium *C* ist auch an feuchter Luft ausserordentlich beständig, worauf auch die genaue Gewichtskonstanz zurückzuführen ist. Tabelle 4 zeigt die Resultate.

Tabelle 4. Calcium *C*.

Gewicht	Versuch 1					Versuch 2	
	1.	2.	3.	4.	5.	1.	2.
vor Absorption	0·382	0·342	0·428	0·393	0·772	1·034	2·603
nach „	0·382	0·342	0·428	0·393	0·772	1·034	2·603
Umsatz in Prozent	0	0	0	0	0	0	0

In einem späteren Versuch (vgl. S. 221) wurde noch eine Probe von Calcium *C* 7 Tage und Nächte ununterbrochen auf 400° in einer Stickstoffatmosphäre erhitzt, wobei keine Absorption an der Gasbürette konstatiert werden konnte. Das Gewicht der Probe betrug vor dem Versuch 2·057 g und nach dem Versuch 2·062 g, hatte sich also kaum geändert. Die geringe Zunahme ist vielleicht dem kleinen Sauerstoffgehalt des Stickstoffs in diesem Versuch zuzuschreiben.

Die drei Versuchsreihen mit den Calciumsorten *A*, *B* und *C* sind ausserordentlich charakteristisch für das verschiedene Verhalten des technischen Calciums. Dazu gaben das stets aktive Calcium *A* und das stets inaktive Calcium *C* ein höchst wertvolles Material, um die Ursachen für die Aktivität oder Passivität festzustellen.

2. Der Einfluss des Nitridgehaltes.

Nach O. Ruff sollte die Aktivität des Calciums hauptsächlich durch einen Nitridgehalt bewirkt werden und durch diesen sicher zu erzielen sein. Schon die Versuche von E. Falk haben es mindestens wahrscheinlich gemacht, dass diese Annahme nicht richtig sei. Wir haben sie aber noch einer genauen Prüfung unterzogen.

Dazu dienten zunächst schon die angeführten Versuche mit dem Calcium *A* und *C*. Der Gehalt von durchschnittlich 2·3 % Nitrid des ganz passiven Calcium *C* und der nur wenig höhere Gehalt von durchschnittlich 3·3 % des hochaktiven Calcium *A* zeigen eigentlich schon zur Genüge, dass der Nitridgehalt die Aktivität nicht bewirken und auf die Reaktionsgeschwindigkeit keinen bedeutenden Einfluss haben kann.

Wir haben aber noch Versuche mit Calciumlegierungen von 5 % Nitrid, die RUFF als sicher aktives Material empfiehlt, und mit 18 % Nitrid ausgeführt, die zu dem gleichen Ergebnis führen. Die Legierungen waren von E. FALK durch Zusammenschmelzen des inaktiven Calciums C mit Nitrid in zugeschweissten eisernen Röhren erhalten worden.

Mit der Legierung von 5 % Nitrid wurden drei Versuche ausgeführt. Im Versuch 1 wurde eine Probe 2 Tage im N_2 auf 400° erhitzt. An der Bürette konnte keine Absportion festgestellt werden. Sie war also trotz der 5 % Nitrid vollständig inaktiv. Eine Wägung des Calciums war diesmal unterblieben.

Versuch 2 wurde mit derselben Probe ausgeführt, nur wurde sie zuerst in zwei Hälften geschnitten. Beide Proben wurden, wie stets, blank abgefeilt und aufs neue zum Reaktionsversuch verwandt. Diesmal wurden in 7 Stunden 10 cm³ Stickstoff absorbiert, worauf eine schnelle Absorption von 78 cm³ folgte. Dann wurde 9 Stunden weiter erhitzt, ohne dass eine Absorption wahrgenommen werden konnte. Die Tabelle 5 zeigt die Resultate der Wägungen.

Tabelle 5. Calcium + 5 % Nitrid.

Gewicht vor Absorption	0·276	0·384
„ nach Absorption	0·279	0·484
Umsatz in Prozent	0	100

Wie man sieht, hat die eine Hälfte, wie vordem, nicht reagiert, während die andere, wenn auch erst nach 7 Stunden, quantitativ Nitrid gebildet hat. Dass der Nitridgehalt eine Aktivität bewirkt hat, ist aber auch in diesem Versuch ausgeschlossen, da die andere Probe mit gleichem Nitridgehalt (eine Reihe von Analysen zeigten eine ziemlich gleichmässige Verteilung des Nitrids, E. FALK, loc. cit.) auch nach 16 Stunden nicht reagiert hatte und auch bei der in Reaktion getretenen Probe die Reaktion erst nach 7 Stunden erfolgt war.

Ein weiterer Versuch wurde mit einem Calcium mit 18 % Nitrid ausgeführt. Auch diese Legierung war von E. FALK aus Calcium C hergestellt worden. Um dem Einwand zu begegnen, dass in den letzten Versuchen unser Stickstoff eine Verunreinigung enthalten könnte, welche die Reaktion beeinträchtigt, oder irgendwelche andere Ursachen dafür da sein könnten, die unabhängig von dem Calcium seien, wurde diesmal ausser der Nitridlegierung eine Probe vom Calcium A in das Reaktionsrohr getan. Bei 350° setzte die Stickstoffabsorption

ein. In $^1/_2$ Stunde kam sie zum Stillstand. Es wurde mehrere Stunden weiter erhitzt und keine Reaktion beobachtet. Das Wägungsergebnis zeigt die Tabelle 6.

Tabelle 6. Calcium *A* und Calcium *C* + 18 % Nitrid.

		Calcium *A*	*Ca* + 18 % Nitrid
Gewicht vor	Absorption	0·507	3·5735
„ nach	Absorption	0·626	3·5770
Umsatz in Prozent		100	0

Man sieht, dass das Calcium *A*, wie immer, sofort energisch reagiert hat, während die Legierung sich ganz passiv verhalten hat.

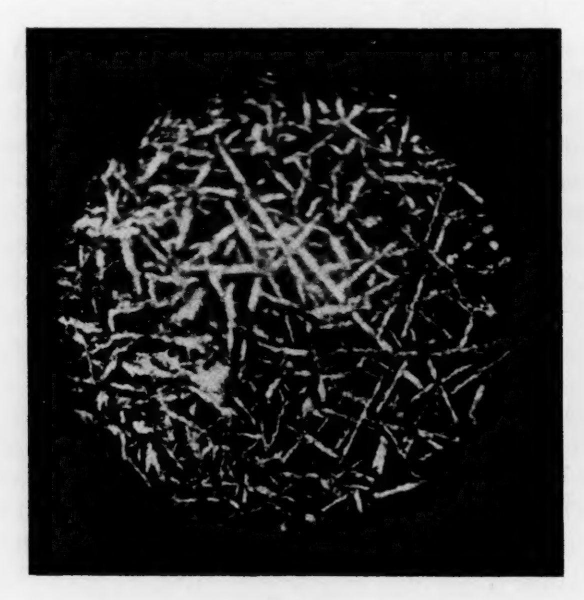


Fig. 3.

Um schliesslich noch dem Einwand zu begegnen, dass das Nitrid vielleicht doch nicht an der Oberfläche vorhanden gewesen sei, haben wir eine Anzahl von Schliffen der Legierung hergestellt und durch das Metallmikroskop beobachtet. Man sieht dabei deutlich das dunkle Nitrid in Nadeln oder Lamellen gleichmässig in der ganzen Masse verteilt. Fig. 3 zeigt eine photographische Aufnahme der Legierung, bei welcher die Nitridphase hell erscheint, weil sich das Nitrid während der Aufnahme oberflächlich in Calciumhydroxyd verwandelt hat.

Zusammenfassend können wir sagen, dass alle Versuche mit nitridhaltigem Calcium zum sicheren Ergebnis führen, dass der Nitridgehalt die Aktivität nicht bewirken kann. Hierbei bleibt es natürlich möglich, dass, im Einklang mit den Beobachtungen von Ruff, die Reaktionsgeschwindigkeit eines an sich aktiven Calciums durch einen Nitridgehalt noch etwas erhöht wird.

3. Versuche mit im Vakuum sublimiertem Calcium und O_2-haltigem und O_2-freiem Stickstoff.

a) Stickstoff mit 0·1% Sauerstoff.

Da die bisherigen Versuche kein positives Resultat gebracht hatten, war es wichtig, Versuche mit reinstem Calcium auszuführen. Dieses bereiteten wir uns durch Sublimation im Vakuum, wobei die Subli-

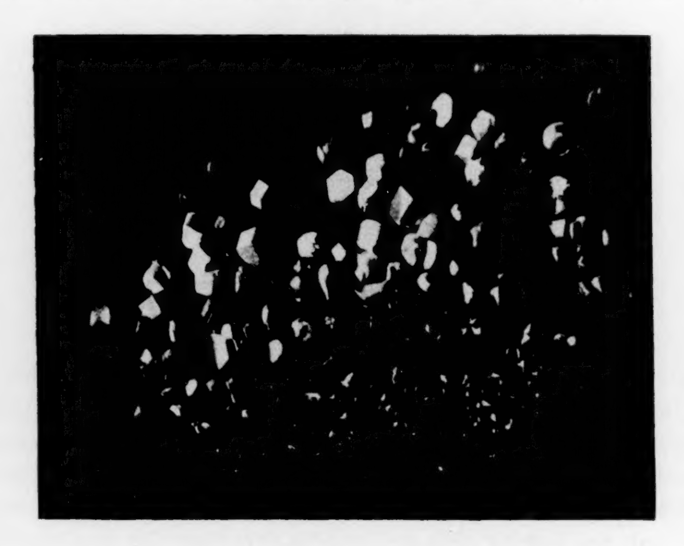


Fig. 4.

mation und der Reaktionsversuch unmittelbar aufeinanderfolgend im gleichen Apparat ausgeführt werden konnten. Das Calcium wurde nach Verwerfung der ersten „Fraktionen" in wundervoll blitzenden, silberweissen Kristallen erhalten, die auch an der Luft merkwürdig beständig waren. In der Form waren es meist Rhomboeder mit Gegenrhomboeder. In Fig. 4 ist ein Lichtbild der Kristalle wiedergegeben (Vergrösserung 40 mal).

Der Apparat, in dem diese Versuche ausgeführt wurden, ist der gleiche wie früher, bis auf eine Zusatzvorrichtung zur Sublimation, die Fig. 5 zeigt. In dem Glas- oder Quarzrohr befindet sich ein eisernes Rohr, in dessen geschlossenes Ende ein abgedrehter Zylinder von dem zu sublimierenden Calcium gebracht ist. In das innere Glasrohr *B*, das während der Reaktionsversuche das Thermoelement enthält, wird für die Sublimation ein engeres Glasrohr geführt, durch das mit Hilfe einer Wasserstrahlpumpe Luft gesaugt wird. Hierdurch wird das Rohr *B* gekühlt. Gleichzeitig wird Hochvakuum hergestellt und das Calcium durch den elektrischen Ofen auf die erforderliche Temperatur gebracht. Die Calciumdämpfe kondensieren sich dann als Kristalle auf dem

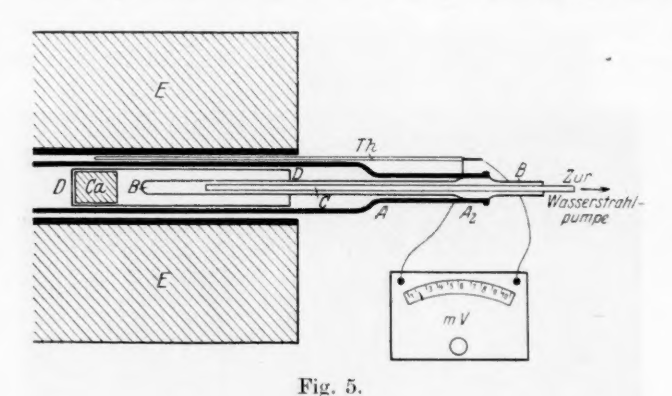


Fig. 5.

Rohr *B*. Ist eine genügende Menge übersublimiert, wird der Ofen nach rechts fortgeschoben und die eiserne Hülse mit dem Rest des Calcium mit Hilfe eines Stahlmagneten in das linke Ende des Reaktionsrohrs geschoben, so dass das sublimierte Calcium frei sichtbar wird und der Rest des nicht sublimierten Calciums während der Reaktion sich im kalten Teil des Rohres befindet und dadurch an der Reaktion nicht teilnimmt. Die eiserne Hülle hatte auch noch den Zweck, die Innenwand des Reaktionsrohres vor dem Angriff durch die heissen Calciumdämpfe zu schützen. So blieb das Rohr vollständig durchsichtig.

Die Sublimation wurde durch folgenden Umstand etwas erschwert: Sie erfolgte bei 600 bis 650 und einem Druck von 0·007 mm *Hg* mit genügender Geschwindigkeit. D. h. es wurden in 2 Stunden gegen 0·5 g Calcium übersublimiert. Das war aber nur der Fall, wenn die Sublimation schon in Gang gekommen war. Ehe sie begonnen hat, muss man das Calcium auf 780 bis 800°, also fast bis zum Schmelzpunkt des Calciums (805°) und Erweichungspunkt des schwer schmelzbaren Glases

erhitzen, damit eine Sublimation erfolgt, auch wenn das Calcium unmittelbar vor dem Versuch blank gefeilt war. Das machte zuerst die Anwendung von Quarzgerät erforderlich. Nach einiger Erfahrung konnte aber auch genau bei 780° im schwer schmelzbaren Glasrohr die Sublimation ausgeführt werden. Die Temperatur wurde dazu zuerst 3 bis 4 Stunden auf 780° gehalten, bis die Sublimation begonnen hatte. Dann wurde bei 650° weiter sublimiert. Dieses Verhalten bei der Sublimation beruht wohl auf einer schützenden Oxydhaut, die erst durchbrochen werden muss. Dafür spricht auch, dass die Verdampfung meist von einem Punkt der Oberfläche ausgeht, und von diesem aus das Calcium ausgehöhlt wird. Fig. 6 oben zeigt einen Schnitt durch eine Calciumprobe nach der Sublimation. Sehr merkwürdig ist es

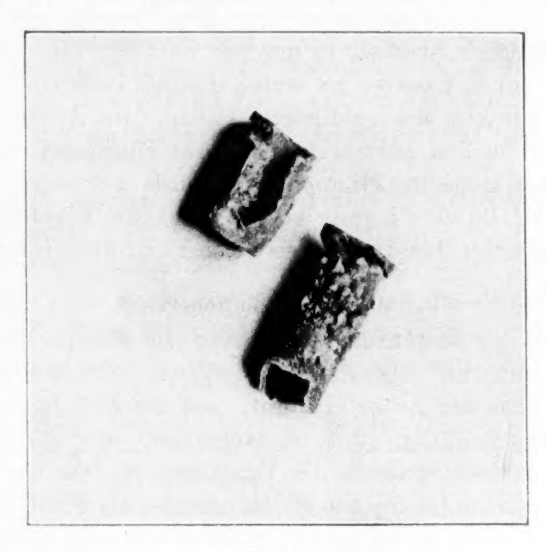


Fig. 6.

aber, dass solch eine Probe wieder bei 600 bis 650° zu sublimieren beginnt, auch wenn sie zwischendurch in Berührung mit der Luft aufbewahrt worden ist, während eine frisch abgefeilte Probe erst auf 780° erwärmt werden muss. Angaben über die Sublimation des Calciums findet man bei DAFFERT und MIKLAUZ[1]).

Mit sublimiertem Calcium wurden zunächst zwei Versuche ausgeführt. Im ersten Versuch wurden die in Fig. 4 abgebildeten Kristalle und gleichzeitig das in Fig. 6 oben abgebildete Calcium *C*, von dem ein Teil fortdestilliert war, 7 Tage und 7 Nächte ununterbrochen im Stickstoff auf 400° erhitzt. An der Bürette konnte keine Absorption festgestellt werden. Die Wägungen sind in Tabelle 7 angegeben.

---

[1]) F. W. DAFFERT und R. MIKLAUZ, Wiener M. 34, 1685. 1913.

Tabelle 7. Calcium C und sublimierte Kristalle.

		Calcium C Ausgangsstück	sublimiertes Ca
Gewicht vor	Absorption	2·057	1·050
„ nach	Absorption	2·062	1·062
Umsatz in Prozent		0	0

Die Kristalle waren durch den Versuch braun angelaufen. (Der Versuch mit Calcium C wurde schon S. 216 erwähnt.) Der angewandte Stickstoff enthielt 0·1% Sauerstoff.

Das sublimierte Calcium war vor dem Versuch mit Luft in Berührung gekommen, weshalb es möglich war, dass eine Oxydhaut die Reaktion verhindert hatte. Es wurde deshalb noch ein Versuch ausgeführt, in welchem das sublimierte Calcium im Apparat blieb und der Stickstoff in den evakuierten Apparat eingeleitet wurde. Auch jetzt trat aber keine Reaktion ein. Es wurde 2 Stunden auf 400° erhitzt. An der Bürette konnte keine Absorption konstatiert werden. Wägungen konnten bei diesen Versuchen nicht ausgeführt werden.

b) Stickstoff ohne Sauerstoff.

Während der Ausführung dieser Versuche erschien die Arbeit von W. Frankenburger[1]) über die Reaktion zwischen Lithium und Stickstoff, in welcher der Autor erwähnt, dass die kleinsten Spuren von Sauerstoff die Reaktion stark verlangsamen oder ganz verhindern können. Es wurden deshalb die Versuche mit dem nach Kautsky (vgl. S. 213) gereinigten Stickstoff, der weniger als 0·0007% Sauerstoff enthielt, fortgesetzt, wobei natürlich eine Berührung des im Vakuum

Tabelle 8. Sublimierte Calciumkristalle mit sauerstofffreiem N_2.

Temperatur in Grad	Zeit in Minuten vom Beginn der Reaktion	Absorbierter N_2 in cm³	
		vom Beginn der Reaktion	pro Minute
400	0	0	
400	3	1·9	0·63
400	5	2·9	0·50
400	20	3·2	0·02
400	36	3·9	0·04
395	51	4·8	0·06
390	71	5·0	0·01
400	206	6·3	0·01

[1]) W. Frankenburger, Z. Elektrochem. 32, 481. 1926.

destillierten Calciums mit der Luft ausgeschlossen wurde. Eine Wägung der Calciumproben war in diesen Versuchen nicht möglich, doch geben die Ablesungen an der Gasbürette genügenden Aufschluss über den Verlauf der Reaktion, der in Tabelle 8 (S. 222) und Fig. 7, I (S. 225) wiedergegeben ist.

Wie man sieht, wurden als 400° erreicht waren, verhältnismässig schnell 3 cm³ N_2 absorbiert, worauf eine Reaktion von annähernd konstanter, sehr geringer Geschwindigkeit folgte. Nach dem Versuch waren die Kristalle mit einer Nitridschicht von etwa 0·3 mm Dicke bedeckt.

Der Versuch zeigt, dass reine Calciumkristalle mit sauerstofffreiem Stickstoff tatsächlich reagieren und dass die Passivität des reinen Calciums in früheren Versuchen durch Spuren von Sauerstoff im Stickstoff vorgetäuscht worden ist.

Die schnelle Anfangsreaktion wird offenbar durch die sich bildende schwerdurchlässige Nitridhaut verlangsamt.

Beim zweiten Versuch, der in gleicher Weise erfolgen sollte, gelang es nicht, die Eisenhülle mit dem Rest des Calcium C wegzuziehen, weshalb dieses zusammen mit den sublimierten Kristallen im Stickstoff erhitzt wurde. Die Tabelle 9 zeigt den Reaktionsverlauf.

Tabelle 9. *Sublimiertes Ca mit O_2-freiem N_2.*

Temperatur in Grad	Zeit in Minuten vom Beginn der Reaktion	Absorbierter N_2 in cm³	
		vom Beginn der Reaktion	pro Minute
400	0	0	
400	13	1·3	0·1
440	21	1·9	0·07
440	30	3·4	0·17
450	43	20·7	1·33
470	62	106·2	4·50
475	73	179·7	6·86
475	101	356·9	6·33
450	—	606·2	5·88

Nach Schluss der Reaktion zeigte es sich, dass beide Stücke Calcium reagiert hatten. Die schnelle Anfangsreaktion wurde hier nicht beobachtet, dafür trat aber nach 40 bis 60 Minuten eine starke Beschleunigung ein. Diese ist wohl dem zuzuschreiben, dass die Nitridschicht eine Dicke erreicht hatte, welche für die Reaktion günstig ist (vgl. S. 233).

Der folgende Versuch wurde gerade wie der erste Versuch mit sublimiertem Calcium durchgeführt. Wie Tabelle 10 und Fig. 7, II zeigt, ist das Ergebnis das gleiche: Anfangs eine kurze schnelle Reaktion, darauf eine fast konstante, sehr geringe Reaktionsgeschwindigkeit, die diesmal 45 Stunden beobachtet wurde. Zur Raumersparnis ist nur ein Teil der Ablesungen wiedergegeben.

Tabelle 10.

Temperatur in Grad	Zeit vom Beginn der Reaktion	Absorbierter N_2 in cm^3	
		vom Beginn der Reaktion	pro Minute
400	0 Minuten	0	0·45
400	2 „	0·9	0·33
400	5 „	1·9	0·12
400	17 „	3·3	0·06
400	49 „	5·1	0·06
400	5 Stunden	16·9	0·04
400	44 „	94·8	

Diese Versuche liessen vermuten, dass auch ganz reines oder ein beliebiges inaktives Calcium mit Stickstoff schnell reagieren kann, wenn die Nitridschicht eine gewisse Dicke erreicht hat. Die erforderliche Dicke der Nitridschicht scheint aber ungefähr 1 mm zu betragen, weshalb die Beschleunigung bei den kleinen Kristallen nicht zu beobachten ist. Sie scheint aber beim Calcium *C* (Tabelle 9) eingetreten zu sein. War diese Vermutung richtig, so musste ein grösseres Stück von Calcium *C* nach einer Zeit der langsamen Reaktion mit O_2-freiem N_2 schliesslich einmal anfangen schnell zu reagieren. Der folgende Versuch wurde daher mit einem Stab Calcium *C* von 2·5 cm Länge und 1·2 cm Dicke ausgeführt, von dem unmittelbar vor dem Versuch etwas Calcium abdestilliert wurde, um eine frische Oberfläche zu erhalten. Wie die Tabelle 11 zeigt, wurde 17 Stunden lang eine konstante, sehr langsame Reaktion beobachtet. Von da an wurden keine Ablesungen gemacht, da an der Bürette kaum eine Veränderung zu konstatieren war. Dann wurde aber die Geduld, die dieser Versuch erforderte, belohnt: In der 30sten Stunde setzte plötzlich eine so stürmische Reaktion ein, dass der Stickstoff fortwährend in die Bürette nachgefüllt werden musste und Ablesungen nicht mehr möglich waren. Die oben ausgesprochene Vermutung hatte sich also glänzend bestätigt.

Tabelle 11. *CaC* mit O_2-freiem N_2.

Temperatur in Grad	Zeit vom Beginn der Reaktion	Absorbierter N_2 in cm^3	
		vom Beginn der Reaktion	pro Minute
400	0 Minuten	0	
400	12·5 „	0·5	0·04
400	43 „	1·8	0·04
400	83 „	4·1	0·04
400	16 Stunden	20·3	0·02
400	17 „	21·3	0·02
400	30 „	stürmische Reaktion	

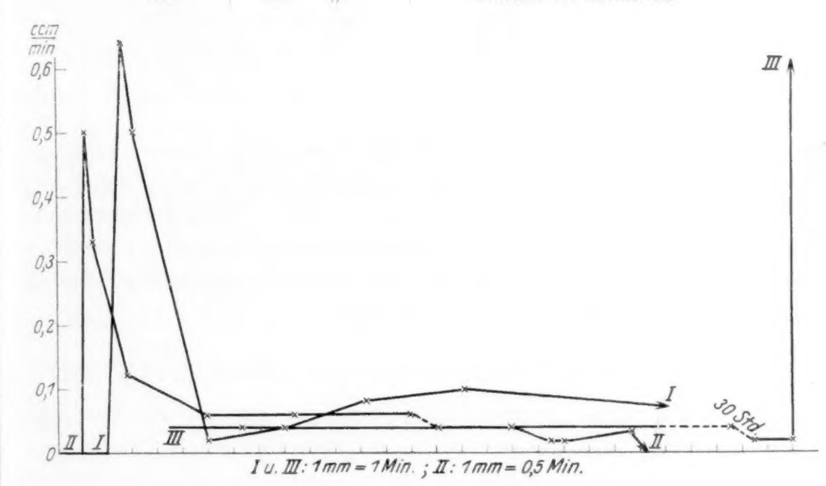


Fig. 7.

In Fig. 7, III ist der Reaktionsverlauf dieses Versuches graphisch dargestellt.

4. Reaktion zwischen Calciumnitrid und Sauerstoff.

Aus theoretischen Gründen, die später (S. 234) erörtert werden, war es von Interesse zu wissen, bei welchen Temperaturen das Calciumnitrid von Sauerstoff oxydiert wird und in welcher Weise die Reaktion fortschreitet. Es wurden deshalb mehrere kleine Proben von Calciumnitrid in das Reaktionsrohr gebracht, mit Sauerstoff erhitzt und der Gang der Reaktion an der Gasbürette verfolgt. Beim Anwärmen setzte die Reaktion plötzlich bei 340° ein. Den weiteren Verlauf zeigt die Tabelle 12.

Tabelle 12. Reaktion zwischen Ca_3N_2 und O_2.

Temperatur in Grad	Zeit in Minuten vom Beginn der Reaktion	Absorbierter O_2 in cm^3	
		vom Beginn der Reaktion	pro Minute
340	0	0	
340	3	23·0	7·7
355	6	36·8	4·6
340	7	38·5	1·7
340	28	49·7	0·6
425	34	68·6	3·15
460	35	71·1	2·5
475	38	76·7	1·87
490	43	82·7	1·20
510	48	85·8	0·62
545	78	85·8	0·00
650	90	85·8	0·00

Man sieht, wie die Reaktionsgeschwindigkeit schnell abnimmt, bei Erhöhung auf 425° noch einmal ansteigt, dann aber weiter bis auf 0 abnimmt, trotz Temperaturerhöhung auf 650°. Beim Zerbrechen der Proben nach dem Versuch zeigte es sich, dass die Oxydation zu weissem Oxyd 1 bis 2 mm tief eingedrungen war. Einen Fortgang der Reaktion hatte offenbar die Oxydschicht verhindert.

5. Die Wirkung der Alkalimetalle als „Reaktionserreger".

Durch die bisher beschriebenen Versuche scheint das Verhalten von reinem und von inaktivem Calcium gegenüber reinem und O_2-haltigem Stickstoff geklärt zu sein. Im theoretischen Teil werden wir darauf zurückkommen. Es bleibt uns jetzt noch die Fragen zu beantworten, welche den Ausgangspunkt dieser Untersuchung bildeten, nämlich — wodurch das wechselnde Verhalten von technischen Calciumproben bedingt ist, bzw. wodurch die Aktivität bewirkt wird. Im Zusammenhang mit unseren früheren Versuchen ist zu beachten, dass diese Aktivität weder von der Bildung einer dicken Nitridschicht abhängt, noch von der Anwesenheit geringer Mengen von Sauerstoff behindert wird.

Die bisherigen Versuche gaben auch zur Beantwortung dieser Fragen wichtige Anhaltspunkte. Beim Erhitzen von Proben von Calcium *A* im Vakuum erhielt man nämlich bei 400° in 10 Minuten an den kälteren Teilen des Rohres einen Beschlag von Natrium, von Calcium *C* aber nicht! Es wurden hierauf Natriumanalysen ausgeführt, deren Resultate schon auf S. 214 angegeben wurden, und zeigen, dass

das Calcium *A* ungefähr doppelt soviel Natrium enthält wie Calcium *C*. Es ist aber möglich, dass beide Werte zu hoch geraten sind und daher der relative Unterschied noch grösser ist. Diese Beobachtungen erweckten in uns die Vermutung, dass die Aktivität durch Spuren von Natrium bewirkt werden könnte. Zur Prüfung dieser Hypothese wurde ein neuer Versuch mit den fünf Proben von Calcium *C* angestellt, die sich schon früher (vgl. Tabelle 4) als vollständig inaktiv erwiesen hatten. Die Proben wurden blank gefeilt und erhielten alle, bis auf Probe 2, je ein Natriumstückchen von der Grösse eines Stecknadelkopfes auf ihre obere Oberfläche. Schon bei 350° setzte eine so heftige Reaktion ein, dass Bürettenablesungen unmöglich wurden. Nach $^1/_2$ Stunde war die Reaktion beendet. Es wurde noch 1 Stunde weiter erhitzt, während der keine Absorption erfolgte. Die dann folgenden Wägungen, die in Tabelle 13 angegeben sind, zeigten, dass alle Proben mit Natrium quantitativ in Nitrid verwandelt waren, wogegen die eine Probe ohne Natrium intakt geblieben war.

Tabelle 13.

Mit *Na* aktiviertes Calcium *C*.

Gewicht	1.	2.	3.	4.	5.
vor Absorption	0·366	0·325	0·400	0·368	0·702
nach „	0·454	0·323	0·496	0·457	0·870
Umsatz in Prozent	100	0	100	100	100

Die aktivierende Wirkung des Natriums ist damit erwiesen. (Einen Zusatz von Natrium zum *MgCaO*-Gemisch hat schon Hempel[1]), und zum Calcium schon Henrich[2]) empfohlen, wenn Edelgase von Stickstoff zu befreien sind.)

Der nächste Versuch sollte zeigen, ob man mit einer kleinen Menge Natrium beliebig grosse Mengen Calcium zur Reaktion mit Stickstoff bringen kann. Dazu wurde auf die eine Stirnfläche eines Stabes von 6 cm Länge und 1·5 cm Durchmesser von Calcium *C* ein Natriumstückchen von der Grösse eines Stecknadelkopfes aufgedrückt. Die Reaktion begann bei 320° und wurde bei 400° so schnell, dass nur die verbrauchten Büretten Stickstoff gezählt werden konnten. Als etwa

[1]) W. Hempel, Gasanalytische Methoden. S. 150. 1900. [2]) F. Henrich, Ber. **60**, 2047. 1927 und frühere Arbeiten.

3/4 des theoretisch erforderlichen N_2 verbraucht waren, wurde der Versuch abgebrochen und der Stab der Länge nach durchgeschnitten. Fig. 8 gibt das Bild schematisch wieder. Links deuteten konzentrische

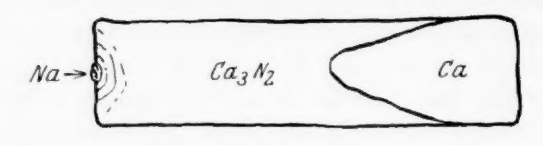


Fig. 8.

Ringe von gelber und brauner Farbe die Stelle an, an der sich das Natrium befunden hatte und von der die Reaktion ausgegangen war. Beim Zersägen zersprang der Nitridstab und löste sich leicht von dem

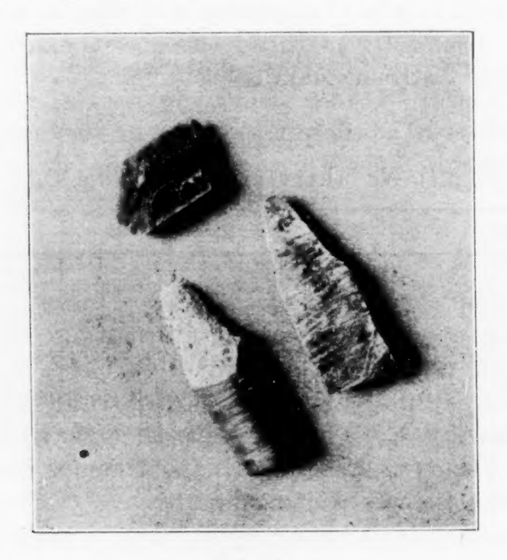


Fig. 9.

intakten Calcium ab. Fig. 9 zeigt das unangegriffene Calcium und ein Stück des Nitrids. Dieser und die früheren Versuche ergeben, dass die Rolle des Natriums darin besteht, die Reaktion einzuleiten, bis eine Nitridschicht von einiger Dicke entstanden ist, und dass die Reaktion dann ganz unabhängig vom Natrium weiter fortschreitet, also danach einen Stab von unendlicher Länge in Nitrid verwandelt hätte.

b) Nachweis, dass auch beim technischen aktiven Calcium die Aktivität durch oberflächliche Natriumeinschlüsse bewirkt wird.

Alle beschriebenen Versuche wurden von Beobachtungen der Metalloberflächen mit Hilfe eines Metallmikroskops oder eines binokularen Mikroskops begleitet. Folgende Beobachtung sei zuerst angeführt: Eine Probe von aktivem Calcium wurde in N_2 erhitzt und der Versuch gleich nach Beginn der Reaktion abgebrochen und die Oberfläche mit dem Doppelmikroskop beobachtet. Die Oberfläche war mit kleinen Kratern, wie in Fig. 10a schematisch angegeben, besät. In einem späteren Stadium ergab sich die Fig. 10b: Von den Kratern aus hatte in konzentrischen Kugelschalen die Nitridbildung begonnen. Beim inaktiven Calcium wurden keine Krater beobachtet.

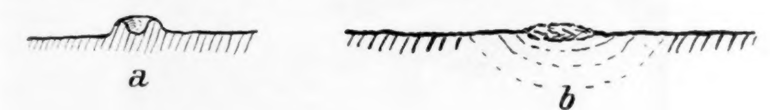


Fig. 10.

Zur Feststellung des Wesens der Krater wurden jetzt Calciumproben blank gefeilt und direkt an der Luft binokular beobachtet.

Die Oberfläche des aktiven Calciums *A* gewährte dabei ein sehr merkwürdiges Bild: Auf der zuerst ganz blanken Oberfläche erschienen nach etwa 30 Sekunden winzige Tröpfchen, die wie Wassertropfen aussahen. Dann entstand am Grunde jedes Tröpfchens ein kleines rundes Loch, aus dem Gasbläschen immer heftiger hervorschossen. Schliesslich breitete der Tropfen sich aus, trocknete ein und hinterliess einen dunklen Fleck von einigen Millimeter Durchmesser, in dessen Mitte noch das Loch zu erkennen war. Fig. 11 zeigt das Bild. Auf dem Original sind die Flecken und Löcher deutlich zu sehen. Die Erklärung für den Vorgang ist folgende: Das Natrium ist in Calcium nur sehr wenig, vielleicht praktisch gar nicht löslich. Es bildet daher im Calcium kleine Einschlüsse. Beim Abfeilen werden solche Einschlüsse an der Oberfläche freigelegt. Sie werden von der feuchten Luft oxydiert, das gebildete Natron zerfliesst und der Rest des Natriumeinschlusses entwickelt aus der Lösung Wasserstoff. An der Stelle des Einschlusses bleibt zuletzt ein kleines rundes Loch nach.

Durch folgende Versuche wurden diese Annahmen bestätigt: Bedeckte man das Calcium gleich nach dem Abfeilen mit einem Deckgläschen, wodurch der Zutritt der Luftfeuchtigkeit behindert wurde,

so verzögerte sich der Ablauf der Erscheinung um ein Vielfaches. Man sieht daraus, dass tatsächlich die Luftfeuchtigkeit den Vorgang bewirkt. Um einen Nachweis zu haben, dass es tatsächlich Natrium oder ein Alkalimetall ist, welches die Erscheinung hervorruft, wurde die Fähigkeit der Alkalimetalle benutzt, aus absolutem Alkohol Wasserstoff zu entwickeln. Das Calcium wurde daher mit absolutem Alkohol bedeckt und dann binokular beobachtet. Der Effekt blieb

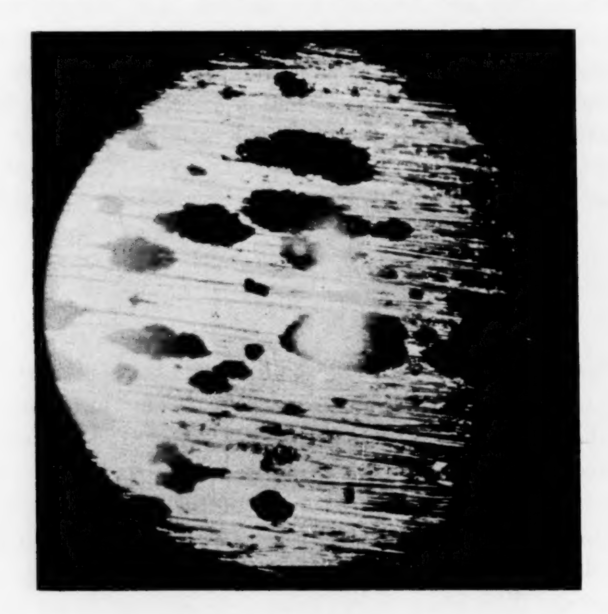


Fig. 11.

zuerst aus. Das konnte seinen Grund darin haben, dass der Wasserstoff sich im Alkohol auflöste. Als wir deshalb den Alkohol vorher mit Wasserstoff sättigten, trat tatsächlich die Wasserstoffentwicklung an zahlreichen Punkten ein.

Damit ist der Nachweis geführt, dass das Natrium an der Oberfläche des aktiven Calciums in der Form von mikroskopischen Einschlüssen vorhanden ist und dass diese die Aktivität bewirken.

Ein Umstand ist hierbei noch zu erwähnen: Das aktive Calcium verliert seine Aktivität nicht, wenn es an der Luft liegt, oder auch — wie diesbezügliche Versuche zeigten — wenn es in Alkohol ver-

wahrt oder das *Na* im Vakuum abdestilliert wurde, obgleich nach diesen Behandlungen kein freies Natrium an der Oberfläche vorhanden sein kann. Man ist daher gezwungen anzunehmen, dass die Aktivität von Natriumeinschlüssen bewirkt wird, die dicht unter der Oberfläche liegen. Diese Annahme wird durch die Beobachtung noch wahrscheinlicher gemacht, dass die Reaktion bei einem Calcium, das durch Zusatz von Natrium aktiviert wurde, wo also das Natrium sich auf der Oberfläche befindet, sofort beginnt, wenn die erforderliche Temperatur erreicht ist. Dagegen dauert es bei dem „natürlichen" aktiven Calcium gewöhnlich 30 bis 40 Minuten bis die Reaktion beginnt. Das unter der Oberfläche befindliche Natrium braucht offenbar Zeit, um die Wirkung an der Oberfläche auszuüben, eine Zeit, in der die Bildung der beobachteten „Krater" erfolgt. Die Wirkung der unter der Oberfläche befindlichen Einschlüsse erklärt es auch, warum verschiedene Proben eines Calciums von mittlerer Aktivität, z. B. des Calciums *B* sich so verschieden verhalten: Je nachdem, ob sich zufällig in einer Probe ein Einschluss näher oder weiter von der Oberfläche befindet, erfolgt die Reaktion bald, später oder gar nicht. Auch dass zwei Hälften von einem Stück sich verschieden verhalten, ist jetzt nicht mehr erstaunlich.

c) Aktivierung durch Kalium.

Es wurden, wie vordem mit Natrium, zwei Versuche mit Kalium ausgeführt, in denen von fünf Proben Calcium *C* vier Proben mit Kalium „geimpft" wurden. Bei 350° setzte die Reaktion ein. Sie war bei 400° nach $^1/_2$ Stunde beendet. Tabelle 14 zeigt, dass alle mit Kalium versehenen Proben quantitativ in Nitrid verwandelt waren, während die Probe ohne Kalium unverändert war. Kalium hat also die gleiche aktivierende Wirkung wie Natrium.

Tabelle 14.

Calcium *C* mit und ohne Kalium.

Gewicht	ohne Kalium		mit Kalium		
	1.	2.	3.	4.	5.
vor Absorption	1·012	1·537	2·145	0·873	0·605
nach „	1·014	1·899	2·642	1·074	0·745
auf Nitrid berechnet	1·244	1·890	2·639	1·073	0·744
Umsatz in Prozent	0	100	100	100	100

d) Aktivierung durch Lithium.

O. Ruff und H. Hartmann geben an, dass das Lithium im Gegensatz zu den anderen Alkalien die Reaktion sogar verhindert (vgl. S. 211). Wir fanden in mehreren Versuchen mit Calcium *C*, dass das Lithium bald aktivierend wirkt, bald nicht. Es war nicht schwer, zu vermuten, wodurch das abweichende und wechselnde Verhalten des Lithiums verursacht sein könnte. Lithium ist ja das einzige Alkalimetall, welches spontan mit elementarem Stickstoff, sogar schon bei —50°, Nitrid bildet. Es kann also sein, dass das metallische Lithium ebenso aktivierend wirkt wie Natrium oder Kalium, dass es aber durch seine eigene Verwandlung in Nitrid an dieser Wirkung verhindert werden kann. Der folgende Versuch zeigt, dass diese Vermutung richtig ist: Von vier Proben Calcium *C* blieb eine ohne Lithium, auf eine zweite Probe wurde ein Stückchen Lithium nur locker aufgesetzt und auf zwei weitere Proben wurden Lithiumstückchen mit einem Spatel auf das Calcium fest aufgepresst. Die Tabelle 15 zeigt, dass die Proben mit aufgepresstem Lithium quantitativ in Nitrid verwandelt waren, während die übrigen Proben nicht reagiert hatten.

Tabelle 15. Calcium *C* mit locker aufgesetztem und aufgepresstem Lithium.

Gewicht	Lithium			
	ohne	locker	fest aufgepresst	
	1.	2.	3.	4.
vor Absorption	0·735	1·024	0·662	0·826
nach „	0·735	1·024	0·820	1·016
auf Nitrid berechnet . . .	—	—	0·814	1·016
Umsatz in Prozent	0	0	100	100

Lithium wirkt also ebenso aktivierend wie Natrium und Kalium, wenn es durch innige Berührung das Calcium aktivieren kann, ehe es durch die Bildung einer Schicht von Lithiumnitrid vom Calcium getrennt wird.

e) Verschiedene Versuche.

Es sei nur kurz ohne Zahlenangaben erwähnt, dass Versuche der Aktivierung von Calcium durch Quecksilber und von Magnesium durch Natrium negative Resultate ergaben.

Theoretischer Teil.

Es sollen hier die Ergebnisse der Arbeit kurz zusammengefasst und durch einige Betrachtungen ergänzt werden.

1. Die Reaktion zwischen reinem Calcium und reinem Stickstoff.

Während die Untersuchungen anderer Autoren und auch unsere ersten Versuche zur Ansicht geführt hatten, dass reinstes Calcium nicht befähigt ist, mit Stickstoff zu reagieren und dass die Reaktion nur bei Anwesenheit von Katalysatoren erfolgt, ergaben unsere genaueren Versuche, dass geringe Verunreinigungen des Stickstoffs mit Sauerstoff diese Täuschung hervorgerufen hatten. Es erwies sich, dass die blanken Oberflächen sublimierter Calciumkristalle, die nicht mit Luft in Berührung gekommen waren, sehr schnell mit Stickstoff reagierten, wenn dieser weniger als 0·0007 % Sauerstoff enthielt. Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt aber sehr schnell ab, da sich das Calcium mit einer wenig oder gar nicht durchlässigen Schicht von Calciumnitrid bedeckt.

2. Die Rolle des Nitrids.

Man muss zwischen dem Calciumnitrid, das schon vor der Reaktion im Calcium enthalten ist und einen Legierungsbestandteil bildet und demjenigen, welches durch die Reaktion als Oberflächenschicht gebildet wird, unterscheiden. Während O. Ruff annahm, dass das Nitrid als Legierungsbestandteil aktivierend oder beschleunigend wirkt, kamen wir zum Ergebnis, dass ein passives Calcium durch Legierung mit 2 bis 18 % Nitrid nicht aktiv wird.

Viel wichtiger und komplizierter ist die Rolle des Nitrids, welches sich während der Reaktion an der Oberfläche bildet. Die schon von Sieverts und Brandt gemachte Beobachtung, dass eine dicke Nitridschicht die Reaktion begünstigt, erklärte O. Ruff dadurch, dass das Nitrid in zwei Formen — einer undurchlässigen und einer porösen Form bestehen kann. Zuerst bildet sich eine undurchlässige Haut, die sich jedoch in einem Spannungszustand befindet, da das Volumen einer Nitridmolekel kleiner ist, als das Volumen der drei Calciumatome vor der Vereinigung mit Stickstoff. Erst wenn die Nitridschicht eine gewisse Dicke erreicht hat, erfolgt eine Umlagerung zu einer porösen Masse, welche die Reaktion nicht mehr behindert. Dass solche Vorgänge tatsächlich stattfinden können, hat W. Frankenburger bei der

Reaktion zwischen Lithium und Stickstoff gezeigt. Und da zwischen beiden Reaktionen — auch bezüglich der Volumverhältnisse — eine weitgehende Analogie besteht, so kann man die Richtigkeit dieser Annahmen von RUFF wohl als erwiesen erachten. Genauer kann man jetzt wohl sagen, dass es sich um einen Übergang aus dem amorphen in den kristallinen Zustand handelt. Die fast konstante Reaktionsgeschwindigkeit in der zweiten langsamen Periode erklärt sich wohl dadurch, dass der Fortgang durch die Bildung von Rissen in der amorphen Haut bewirkt wird, wie sie schon oft an anderen Systemen beobachtet worden sind[1]). Denn würde die Reaktion durch eine Diffusion des N_2 durch die Nitridhaut erfolgen, so müsste die Reaktionsgeschwindigkeit dauernd bis zum Eintritt der schnellen Reaktion abnehmen, was nicht beobachtet wurde.

Bezüglich der Rolle des Nitrids kann man zusammenfassend sagen, dass es nur eine negative Rolle spielt, indem es in der Form der amorphen Haut die Reaktion behindert. Dass das Nitrid als Legierungsbestandteil nicht aktivierend wirkt, ist insofern merkwürdig, als man annehmen müsste, dass es auch als Kristallisationskeim für das amorphe Nitrid dienen müsste.

Eine wichtige positive Rolle der porösen Nitridschicht werden wir aber noch gegenüber sauerstoffhaltigem Stickstoff kennen lernen.

3. Die Rolle der Sauerstoffspuren im Stickstoff.

Unsere Versuche mit reinem oder überhaupt inaktivem Calcium und reinem und sauerstoffhaltigem Stickstoff haben gezeigt, dass 0·1 % Sauerstoff, vielleicht auch schon viel kleinere Mengen, ausreichen, um die Reaktion zwischen Calcium und Stickstoff vollständig zu verhindern. Das beruht wohl auf der Bildung einer Oxydhaut. Wie widerstandsfähig eine unsichtbare Oxydhaut sein kann, haben ja auch die Sublimationsversuche (S. 221) gezeigt.

Es ist nun bemerkenswert, dass der Sauerstoffgehalt keine hemmende Wirkung hat, wenn das Calcium mit der porösen Nitridschicht bedeckt ist. Wie der zu dem Zweck angestellte Versuch (S. 225) zeigte, reagiert das Calciumnitrid mit Sauerstoff schon bei 340°. Bei dieser und höheren Temperaturen verhält sich daher die poröse Nitridschicht wahrscheinlich wie ein Filter, das nur den Stickstoff, aber nicht den

---

[1]) A. VON ANTROPOFF, Z. physikal. Chem. **62**, 513. 1908.

Sauerstoff hindurchlässt. Das Calciumnitrid in gekörnter Form wäre daher wahrscheinlich ein ausgezeichnetes Mittel, um den Sauerstoff aus Stickstoff quantitativ zu entfernen. Hätte das Calciumnitrid nicht diese Eigenschaft, wäre die Reaktion zwischen Calcium und Stickstoff vielleicht noch nie beobachtet worden!

4. Die Rolle der Alkalimetalle.

Unsere Versuche haben gezeigt, dass die geringsten Mengen von Alkalimetallen, die sich als Einschlüsse auf oder nahe unter der Oberfläche des Calciums befinden, dieses aktiv machen, und dass dadurch das so rätselhaft erscheinende wechselnde Verhalten verschiedener Calciumproben gegen Stickstoff eine befriedigende Erklärung gefunden hat. Damit sind auch die praktischen Wege zur Aktivierung des Calciums gegeben, indem man etwas Natrium durch Verdampfung im Vakuum auf der Oberfläche des Calciums verteilt.

Eine vollständige Erklärung, wie die Wirkung zustande kommt, können wir noch nicht geben. Es scheint aber, dass das Natrium oder die anderen Alkalimetalle eine schnelle Umwandlung des amorphen Calciumnitrids in die kristalline, poröse Form bewirken.

Zum Schluss wollen wir die Frage beantworten, als was das Natrium bei der Reaktion zwischen Calcium und Stickstoff zu bezeichnen ist. Da es an der Reaktion selbst kaum teilnehmen kann, da das Natriumnitrid nicht bekannt ist, so wäre man versucht, es als Katalysator zu bezeichnen. Man könnte aber das Natrium, nachdem es die Reaktion eingeleitet hat, entfernen, ohne die Reaktionsgeschwindigkeit dadurch im geringsten zu beeinflussen. Da man einen Katalysator oder eine Kontaktsubstanz einen Stoff nennt, der durch seine Gegenwart die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflusst, so können wir, wie man sieht, die Alkalimetalle hier nicht zu den Katalysatoren rechnen. Wir wollen deshalb die Alkalimetalle hier und Stoffe, die eine ähnliche Rolle spielen, als „Reaktionserreger“ bezeichnen.

Zusammenfassung.

1. Die Reaktion zwischen reinem kristallinem Calcium und reinem Stickstoff erfolgt bei 400° bis 440°, d. h. der Temperatur mit der höchsten Reaktionsgeschwindigkeit, in drei Stufen: 1. Die erste Stufe ist

eine sehr schnelle Reaktion zwischen der blanken Kristalloberfläche und dem Stickstoff. 2. Es folgt eine sehr langsame, durch eine dünne, wahrscheinlich amorphe Haut von Calciumnitrid gehemmte Reaktion, und 3. wieder eine sehr schnelle Reaktion, wenn die Nitridhaut eine gewisse Dicke erreicht hat, und, wahrscheinlich durch Kristallisation, porös geworden ist.

2. Spuren von Sauerstoff im Stickstoff verhindern den Eintritt der Reaktion vollständig. Hierdurch war die falsche Ansicht entstanden, dass reines Calcium ohne Katalysatoren mit Stickstoff nicht reagieren könnte.

Nach der Entstehung der porösen Nitridschicht wird die Reaktion durch geringe Mengen O_2 nicht mehr behindert, da der O_2 mit dem Nitrid reagiert und die Nitridschicht daher als Filter wirkt, das den O_2 nicht zum Calcium hindurchlässt.

3. Die Aktivierung des Calciums beruht auf einer Verkürzung oder Ausschaltung der zweiten, sehr langsamen Reaktionsstufe, und bei O_2-haltigem Stickstoff (mit dem man es praktisch immer zu tun hat), auf der Unschädlichmachung des O_2 nach 2.

4. Die Ansicht, dass die Aktivität durch einen Gehalt an Nitrid bewirkt werden kann, wird widerlegt.

5. Es wird festgestellt, dass die kleinsten, auf die Oberfläche des Calciums gebrachten Mengen von *Li*, *Na* oder *K* — mit *Rb* und *Cs* wurden keine Versuche gemacht — die Reaktion sofort hervorrufen. Da der weitere Fortgang der Reaktion von der Gegenwart dieser Metalle unabhängig ist, können sie nicht als Katalysatoren bezeichnet werden, weshalb vorgeschlagen wird, Stoffe, die eine derartige Rolle spielen, als „Reaktionserreger" zu bezeichnen.

6. Das Lithium kann als Erreger nur wirken, wenn es mit dem Calcium in sehr innige Berührung gebracht wird, so dass es erregend gewirkt hat, ehe es durch die Bildung einer Lithiumnitridschicht hieran verhindert wird.

7. Die Wirkung der Alkalimetalle beruht wahrscheinlich darauf, dass sie die Kristallisation des amorphen Nitrids beschleunigen.

8. An Proben von aktivem, technischem Handelscalcium wird festgestellt, dass die Aktivität gleichfalls durch einen geringen Gehalt an Natrium bewirkt wird, welches in der Form von kleinen mikroskopischen Einschlüssen im Calcium enthalten ist. Die frei zutage tretenden Einschlüsse sind im allgemeinen wirkungslos, da sie von

der Luft oder Feuchtigkeit oxydiert werden. Die aktivierende Wirkung ist daher denjenigen Einschlüssen zuzuschreiben, die dicht unter der Oberfläche liegen, weshalb die Aktivierung etwas Zeit erfordert.

9. Das wechselnde Verhalten von Proben von Calciumsorten mittlerer Aktivität ist dadurch erklärlich, dass es vom zufälligen Vorhandensein von Natriumeinschlüssen näher oder weiter von der Oberfläche abhängt, ob die Reaktion bald, nach längerer Zeit oder gar nicht eintritt.

10. Als praktisches Ergebnis folgt aus der Untersuchung, dass man das Calcium am besten aktiviert, indem man unmittelbar vor dem Versuch etwas Natrium durch Verdampfen im Vakuum auf der Oberfläche des Calciums verteilt.

Bonn, Physikalisch-chemische Abteilung des Chemischen Instituts.

Anwendung der Verteilungskoeffizientenmethode zur Bestimmung der Aktivitätskoeffizienten des undissoziierten und dissoziierten Anteils von Salicylsäure in Neutralsalzlösungen.

Von

Bohdan von Szyszkowski und Adam von Skąpski.

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 24. 8. 28.)

Es wurden die Verteilungskoeffizienten von Salicylsäure zwischen Benzol und Lösungen der Salze; $NaCl$, $NaClO_3$, $NaNO_3$, $BaCl_2$, Na_2SO_4 und $MgSO_4$ im Bereiche der Konzentrationen von 0·005 bis 2·0 Mol/Liter bestimmt und daraus die Aktivitätskoeffizienten des undissoziierten (f_0) und dissoziierten (f) Säureteiles berechnet. Die Lösilchkeiten der Salicylsäure in obigen Salzlösungen wurden bestimmt und eine allgemeine Formel für die Löslichkeitsbeeinflussung der schwachen Elektrolyte durch Neutralsalze gegeben:

$$\frac{\text{Löslichkeit in Salzlösung}}{\text{Löslichkeit im Wasser}} = \frac{1-\alpha}{f_0} + \frac{\alpha}{f},$$

die durch Versuchsmaterial vollkommen bestätigt wurde.

Wenn sich ein schwaches Elektrolyt zwischen zwei nicht mischbare Phasen, wie Wasser und Benzol, verteilt, dann gestattet die Ermittlung seines Verteilungskoeffizienten Schlüsse über das thermodynamische Gleichgewicht der gelösten Substanz in einer der Phasen zu ziehen, wenn ihr Gleichgewicht in der anderen Phase bekannt ist. Auf diese Weise hatte einer von uns[1]) aus der Geltung des Ostwaldschen Verdünnungsgesetzes in der wässerigen Phase ausgehend, die Assoziations- und Hydratationskonstante der Salicylsäure und anderen aromatischen Säuren in der Benzolphase bestimmt.

In der vorliegenden Arbeit werden uns umgekehrt, die so gewonnenen Konstanten der Benzolphase gestatten, aus der Verteilung der Salicylsäure zwischen Benzol und Salzlösungen, die durch Salzzusatz bewirkte Verschiebung des Dissoziationszustandes der Säure im Wasser zu berechnen.

Von untersuchten Säuren eignet sich Salicylsäure am besten zu diesem Zwecke, erstens, weil ihr Gleichgewicht in der Benzolphase eindeutig bestimmt ist (sie bildet bloss drei Molekülarten: einfache, einfache hydratierte und doppelte Moleküle), zweitens, weil, wegen

[1]) Szyszkowski, Z. physikal. Chem. **131**, 175. 1927.

ihrer kleinen Löslichkeit im Wasser ($1\cdot6 \cdot 10^{-2}$ Mol/kg) und hoher Dissoziationskonstante ($1\cdot02 \cdot 10^{-3}$), ihr Dissoziationsgrad im ganzen Bereiche der untersuchten Konzentrationen nicht weit von 0·5 bleibt.

Experimentell beruht die Methode auf der Bestimmung des Verteilungskoeffizienten von Salicylsäure zwischen Benzol und Salzlösungen. In jeder Versuchsreihe wurde nämlich der Verteilungskoeffizient der Säure zwischen Benzol und wässeriger Salzlösung von bekannter Zusammensetzung und Konzentration bestimmt.

Nach der DEBYE-HÜCKELschen Theorie ist die allgemeine Dissoziationsgleichgewichtsbedingung eines binären Elektrolyten durch die Konstanz von

$$\frac{c_1^2 f_1 f_2}{c_0 f_0} = K \tag{1}$$

ausgedrückt, wo $c_1 = c_2$ die Konzentration der Ionen, f_1 und f_2 ihre Aktivitätskoeffizienten, c_0 und f_0 entsprechende Werte des undissoziierten Anteils bezeichnen, und K die Gleichgewichtskonstante ist.

Für schwache Elektrolyte im reinen Wasser werden sämtliche Aktivitätskoeffizienten gleich Eins, $f_1 = f_2 = f_0 = 1$, und Gleichung (1) geht in OSTWALDsches Verdünnungsgesetz über. In verdünnten Salzlösungen aber werden beide f-Werte von schwachen Elektrolyten, wie Salicylsäure, vom Eins verschieden, und zwar werden die f_1- und f_2-Werte kleiner und die f_0-Werte grösser.

Um das rein chemische Gleichgewicht nicht zu verschieben, wurden bloss Salze zugesetzt, die mit der sich verteilenden Säure kein gemeinsames Ion hatten.

Bei konstant gehaltener Salzkonzentration sind alle f-Werte für verschiedene Säurekonzentrationen konstant, weil sie bloss von der gesamten ionalen Konzentration der Lösung abhängen, und diese, wegen der kleinen Konzentration des schwachen Elektrolyten, praktisch gleich der ionalen Konzentration des zugesetzten Salzes angenommen werden kann.

Auf diese Weise, wenn sich Salicylsäure zwischen Benzol und einer Salzlösung von bekannter Konzentration, z. B. 0·1 Mol/Liter $NaCl$, verteilt, geht Gleichung (1), dank $\frac{f_0}{f_1 \cdot f_2} = \text{const.}$, in

$$\frac{\bar{c}_1^2}{\bar{c}_0} = \frac{f_0}{f_1 f_2} K = \bar{K} \tag{2}$$

über, wo $\bar{K}$ die scheinbare Dissoziationskonstante der Säure in Salzlösung von bekannter Zusammensetzung und Konzentration bedeutet.

Um irgendein Missverständnis zu entledigen, bezeichnen wir jedesmal die Konzentrationen und Gleichgewichtskonstanten in Salzlösung mit überstrichenen Buchstaben, zur besseren Unterscheidung von entsprechenden Werten im reinen Wasser.

Aus Gleichung (2) muss man schliessen, dass für die in Salzlösungen gelösten schwachen Säuren und Basen das OSTWALDsche Verdünnungsgesetz gültig ist und dass die scheinbare Dissoziationskonstante $\bar{K}$, wegen $\frac{f_0}{f_1 f_2} > 1$, grösser als im reinen Wasser wird, $\bar{K} > K$.

In der Benzolphase muss andererseits Gleichgewicht zwischen doppelten und einfachen Säuremolekülen herrschen, dessen Konstante

$$\frac{m^2}{c_B - m} = K' \tag{3}$$

schon vorher bestimmt wurde[1]). (m bedeutet hier die Konzentration der einfachen Moleküle und c_B die gesamte Konzentration.)

Endlich verlangt das Gleichgewicht zwischen beiden Phasen die Konstanz des Verteilungskoeffizienten

$$\bar{k} = \frac{\bar{c}_0}{m} \tag{4}$$

der einfachen Moleküle zwischen Salzlösung und Benzol.

Jedenfalls muss im Gleichgewichtszustande für ein schwaches Elektrolyt in Salzlösung die allgemeine Form des Verteilungssatzes gelten

$$k = \frac{\bar{c}_0 f_0}{m}, \tag{5}$$

welche entweder vom Charakter noch von der Konzentration des zugesetzten Salzes abhängig ist und im Grenzfalle des reinen Wassers, wo $f_0 = 1$ ist, in

$$k = \frac{c_0}{m} \tag{5a}$$

übergeht.

Es ist nun leicht zu sehen, wie man den Gleichgewichtszustand des Systems aus den Gleichgewichtsbedingungen (3), (2), (4) und (5) bestimmt. Mit den aus (3) berechneten m-Werten bekommt man nämlich aus (2) und (4) die k- und $\bar{K}$-Werte. Dann aus (4) und (5) lässt sich der Aktivitätskoeffizient des undissoziierten Anteils

[1]) SZYSZKOWSKI, Z. physikal. Chem. **131**, 175. 1927.

$$f_0 = \frac{k}{\bar{k}} = \frac{\text{Verteilungskoeffizient über Wasser}}{\text{Verteilungskoeffizient über Salzlösung}} \tag{6}$$

und aus (2) derjenige des dissoziierten Anteils

$$f = \sqrt{f_1 f_2} = \sqrt{\frac{K}{\bar{K}} \cdot f_0} \tag{7}$$

berechnen. Dank (7) wird Gleichung

$$\frac{c_1^2 f^2}{\bar{c}_0 f_0} = K \tag{1a}$$

mit (1) identisch.

Für Salicylsäure wird also die Aktivität des gesamten dissoziierten Anteils durch $c_1 f = [H^{\cdot} C_7 H_5 O_3'] \cdot f$, die Aktivität des undissoziierten Teils durch $c_0 f_0 = [C_7 H_6 O_3] f_0$ bestimmt, so dass sich die Gleichgewichtsbedingung folgendermassen schreiben lässt

$$\frac{[H^{\cdot} C_7 H_5 O_3']^2 f^2}{[C_7 H_6 O_3] f_0} = K. \tag{1b}$$

Nach Verfeinerung der experimentellen Methode gelang es uns, behufs Gleichungen (6) und (7), aus Verteilungsdaten von Salicylsäure zwischen Benzol und Salzlösungen, die Aktivitätskoeffizienten des undissoziierten und dissoziierten Anteils in Lösungen der wichtigsten Salztypen zu ermitteln. Es wurden nämlich die Salze des Typus: ein-einwertig ($NaCl$, $NaClO_3$, $NaNO_3$), zwei-einwertig ($BaCl_2$), ein-zweiwertig (Na_2SO_4) und zwei-zweiwertig ($MgSO_4$) im breiten Konzentrationsbereiche von 0·0025 bis 2 Mol/Liter untersucht.

Beim Berechnen der m-Werte berücksichtigte man, nach der vorher von einem von uns erörterten Methode[1]), die durch Salzzusatz, gemäss dem NERNSTschen Satze[2]), verursachte Löslichkeitserniedrigung des Wassers im Benzol folgenderweise:

Bezeichnet man mit:

b die Löslichkeit der Säure im trockenen Benzol,

b' die Löslichkeit der Säure im mit Wasser gesättigten Benzol über reines Wasser,

b'' die Löslichkeit der Säure im mit Wasser gesättigten Benzol über Salzlösung,

n die Konzentration der einfachen Säuremoleküle im Benzol,

---

[1]) SZYSZKOWSKI, Z. physikal. Chem. **131**, 175. 1927. [2]) NERNST, Theoretische Chemie 1921. S. 307.

$h = b' - b$ die Konzentration der einfachen hydratierten Säuremoleküle im mit Wasser gesättigten Benzol über reines Wasser,

$h' = b'' - b$ die Konzentration der einfachen hydratierten Säuremoleküle im mit Wasser gesättigten Benzol über Salzlösung,

$m = n + h$ oder $n + h'$ die gesamte Konzentration einfacher Moleküle im mit Wasser gesättigten Benzol über Wasser oder Salzlösung,

$K_0 = \frac{n^2}{b - n}$ die Dissoziationskonstante der doppelten Säuremolekülen im trockenen Benzol,

$K' = \frac{(n + h)^2}{b' - (n + h)}$ die Dissoziationskonstante von doppelten Säuremolekülen im mit Wasser gesättigten Benzol über reines Wasser,

$K'' = \frac{(n + h')^2}{b'' - (n + h')}$ dieselbe Grösse über Salzlösung,

dann folgt sogleich $$K' = K_0 \left(\frac{n + h}{n}\right)^2$$

und $$K'' = K_0 \left(\frac{n + h'}{n}\right)^2$$

und durch Elimination von K_0 und Einführung der h-Werte, $h = b' - b$ und $h' = b'' - b$

$$K'' = K' \left[\frac{n + (b'' - b)}{n + (b' - b)}\right]^2, \tag{8}$$

woraus man die jedesmalige Dissoziationskonstante K'' aus den experimentell ermittelten b''-Werten berechnete.

Wenn man den Verteilungskoeffizienten in Gegenwart der festen Phase der Salicylsäure bestimmt, so erfährt man gleichzeitig die Löslichkeit von Salicylsäure im mit Wasser gesättigten Benzol über Salzlösung (b''), sowie ihre Löslichkeit in der Salzlösung von bestimmter Zusammensetzung und Konzentration ($\bar{c}$). In den Verteilungskoeffizientenabellen sind diese höchsten, der Löslichkeit entsprechenden c- und c_B-Werte kursiv eingetragen und in Fig. 4 und 1 graphisch als Funktion der Quadratwurzel aus der ionalen Konzentration dargestellt.

Man erfährt aus Fig. 4, dass die Löslichkeit von Salicylsäure in allen untersuchten Salzlösungen erst mit zunehmender Salzkonzentration wächst, ein Maximum durchläuft und dann sinkt. Solches Verhalten lässt sich auf Grund der hier entwickelten Theorie ganz einfach folgenderweise erfassen.

In Gegenwart der festen Phase befindet sich in der Salzlösung eine, durch Verteilungsgleichgewicht bedingte Gesamtkonzentration der Säure $\bar{c}$, die der Summe der Konzentrationen des undissoziierten $(\bar{c}_0)$ und dissoziierten $(\bar{c}_1)$ Anteils entspricht.

$$\bar{c} = \bar{c}_0 + \bar{c}_1. \tag{9}$$

Dank (5) und (5a) $$\bar{c}_0 = \frac{c_0}{f_0} \tag{10}$$

und weiter, dank (2) und (10), wenn man dazu beachtet, dass dem OSTWALDschen Verdünnungsgesetz gemäss $c_1 = \sqrt{K c_0}$ ist, folgt

$$\bar{c}_1 = \frac{\sqrt{K c_0}}{f_1} = \frac{c_1}{f_1}. \tag{11}$$

Auf diese Weise geht Gleichung (9) in

$$\bar{c} = \frac{c_0}{f_0} + \frac{c_1}{f_1} \tag{12}$$

oder, für die relative Löslichkeitsbeeinflussung, in

$$\frac{\bar{c}}{c} = \frac{1-\alpha}{f_0} + \frac{\alpha}{f_1} \tag{12a}$$

über, wo die Konstanten der Gleichung c und α die Löslichkeit der Säure im reinen Wasser und den, dem Löslichkeitswerte entsprechenden Dissoziationsgrad bezeichnen.

Da in verdünnten Salzlösungen f_0 grösser als Eins ist und mit zunehmender Salzkonzentration wächst, f dagegen kleiner als Eins und mit zunehmender Konzentration abnimmt, so ist das Auftreten eines Maximums des $\bar{c}$- bzw. $\frac{\bar{c}}{c}$-Wertes mit der Form der Gleichungen (12) und (12a) verträglich. Es folgt aus diesen Gleichungen, dass während bei grossem Dissoziationsgrade und kleinem Aktivitätskoeffizienten des dissoziierten Anteils die Löslichkeit von schwachen Elektrolyten in Salzlösungen gesteigert wird, wird sie bei kleinem Dissoziationsgrade und hohem Aktivitätskoeffizienten des undissoziierten Anteils, im Gegenteil, erniedrigt. Auch wenn man die durch Dissoziationsgleichung verknüpften Konstanten α und c durch c und K ersetzt, so folgt aus (12a), dass kleine Löslichkeit und grosse Dissoziationskonstante die Löslichkeitserhöhung eines schwachen Elektrolyten in Salzlösungen begünstigen. Wegen des hohen Wertes des Verhältnisses $\alpha : (1-\alpha) \simeq \frac{1}{4} : \frac{3}{4}$, eignet sich Salicylsäure vortrefflich als Objekt zur Untersuchung der Löslichkeitsbeeinflussung.

Experimentelle Methode.

In Flaschen aus Jenaer Glas mit möglichst gut eingeschliffenen Stöpseln wurden etwa 100 g Salzlösung und etwa 50 g Benzol mit Genauigkeit von $\pm 0{\cdot}01$ g abgewogen. Es wurden dazu aus einem kleinen verschliessbaren Probierröhrchen wechselnde Mengen von Salicylsäure zugesetzt, die aus der Gewichtsdifferenz des Röhrchens auf analytischer Waage bestimmt wurden. Nach sorgfältigem Verschliessen schüttelte man die Flaschen im Thermostaten bei 25° 12 Stunden lang, wobei die Temperatur im Bereiche von $\pm 0{\cdot}05°$ konstant blieb. Nach dieser Zeit wurden die Flaschen 3 Stunden lang in Ruhe gelassen und unmittelbar nach dem Öffnen die Benzolschichte abgenommen und in einem breithalsigen Jenaer Rundkolben mit Genauigkeit von 0·01 g schnell abgewogen. Die Vorversuche haben uns überzeugt, dass der Verdampfungsverlust unter diesen Umständen vernachlässigt werden kann. Die Benzolpipette hatte am Ende ein zugeschliffenes, in der Mitte kugelförmig erweitertes und mit Watte gefülltes Röhrchen, zwecks Zurückhaltung des eventuell mechanisch dem Benzol beigemengten Wassers.

Dann wurde auch die Wasserphase abgesaugt und nach vorherigem Filtrieren (zwecks Zurückhaltung von Benzoltröpfchen) sofort abgewogen.

Man achtete, besonders bei Löslichkeitsbestimmungen, darauf, dass die Pipetten annähernd die Temperatur von 25° hatten.

In diesen Wasser- und Benzolmengen titrierte man die Salicylsäure mit $^1/_{20}$ oder $^1/_{40}$ n Barytlösung bis zur bleibenden Rotfärbung mit Phenolphthalein als Indikator. Der titriert zu werdenden benzolischen Säurelösung wurden etwa 100 cm³ warmen Wassers zugesetzt und bei Anwendung des Wittschen Rührers die milchartige Wasser-Benzolemulsion titriert, was den Farbenumschlag genau beobachten liess.

Der Titer jeder einzelnen Barytlösung wurde sorgfältig auf Bernstein-, Benzoe- und Salicylsäure festgestellt, mit Berücksichtigung des auf Umschlag der Farbe verbrauchten Barytvolumens.

Man nahm nur diese Versuche als richtige an, wo die Summe der im Benzol und Salzlösung gefundenen Salicylsäurekonzentrationen, nach Umrechnung auf ursprüngliche Wasser- und Benzolmengen, mit der eingewogenen Säuremenge gut übereinstimmte. Bei kleinen Säurekonzentrationen erwies sich die Übereinstimmung bis zu $\pm 0{\cdot}001$ g als

notwendig, um die unregelmässigen Abweichungen der Verteilungskoeffizienten zu vermeiden.

Alle Präparate und zwar: Benzol „zur Analyse und Molekulargewichtsbestimmung“, Salze „zur Analyse“ wurden von Kahlbaum bezogen. Das Wasser wurde zum zweitenmal aus Jenaer Kolben destilliert und von CO_2 abgekocht. Die verwendete Salicylsäure war Mercks Präparat „mit bestimmter Verbrennungswärme“.

Experimentelle Daten.

In Tabelle 1 sind die zur Berechnung von k und K' nach den Gleichungen (3) und (5a) nötigen Daten gegeben[1]. c ist die Konzentration in Wasser-, c_B in der Benzolphase. In der dritten Kolumne unter $K'_{\text{ber.}}$ stehen die mit dem angenommenen Werte des Verteilungskoeffizienten $k = 0{\cdot}3575$ berechneten Dissoziationskonstanten der doppelten Moleküle der Salicylsäure in der Benzolphase, in der vierten Kolumne die, umgekehrt, mit dem Werte $K' = 3{\cdot}30 \cdot 10^{-2}$ berechneten Verteilungskoeffizienten $k_{\text{ber.}}$ Für die Dissoziationskonstante der Salicylsäure im Wasser wurde der Wert $K = 1{\cdot}02 \cdot 10^{-3}$ angenommen.

Tabelle 1. Verteilung von Salicylsäure zwischen Wasser und Benzol bei 25°.

$K = 1{\cdot}02 \cdot 10^{-3}$		$k = 0{\cdot}357_5$	$K' = 3{\cdot}30 \cdot 10^{-2}$
$c \cdot 10^3$	$c_B \cdot 10^3$	$K'_{\text{ber.}}$	$k_{\text{ber.}}$
16·10	*72·50*	$3{\cdot}27 \cdot 10^{-2}$	$0{\cdot}356_8$
14·60	61·50	$3{\cdot}27 \cdot 10^{-2}$	$0{\cdot}357_5$
12·40	46·17	$3{\cdot}38 \cdot 10^{-2}$	$0{\cdot}358_5$
11·87	40·79	$3{\cdot}26 \cdot 10^{-2}$	$0{\cdot}357_0$
10·21	33·96	$3{\cdot}31 \cdot 10^{-2}$	$0{\cdot}357_8$
5·032	11·49	$3{\cdot}25 \cdot 10^{-2}$	$0{\cdot}356_9$
4·451	9·543	$3{\cdot}34 \cdot 10^{-2}$	$0{\cdot}357_5$
2·938	5·245	$3{\cdot}27 \cdot 10^{-2}$	$0{\cdot}357_2$
2·603	4·401	$3{\cdot}31 \cdot 10^{-2}$	$0{\cdot}357_8$
		$3{\cdot}30 \cdot 10^{-2}$	**$0{\cdot}357_5$**

III. Kolumne $k = 0{\cdot}3575$ angenommen, K' berechnet.
IV. „ $K' = 3{\cdot}30 \cdot 10^{-2}$ angenommen, k berechnet.

In den Tabellen 2a bis 7a ist das experimentelle Material der Verteilung von Salicylsäure zwischen Benzol und Salzlösungen von bestimmter Zusammensetzung und bestimmter Konzentration zusammengefasst. Die Zusammensetzung des Salzes ist im Titel der Ta-

[1] Vgl. Szyszkowski, Z. physikal. Chem. **131**, 175. 1927.

belle, die Salzkonzentration an der Spitze jeder einzelnen Versuchsreihe angegeben; so bedeutet z. B. die Versuchsreihe 0·1 *NaCl* in Tabelle 2a, dass sich die Salicylsäure zwischen Benzol und 0·1 Mol/Liter Natriumchloridlösung verteilt. Die Salzkonzentrationen sind in Mol per Liter angegeben (nicht Äquivalent per Liter!).

In jeder Versuchsreihe sind die höchsten, kursiv eingetragenen $\bar{c}$- und c_B-Werte in Gegenwart der festen Phase gemessen und stellen, wie schon erwähnt war, die Löslichkeiten von Salicylsäure in entsprechenden Salzlösungen und im mit ihnen im Gleichgewichte stehenden Benzol dar. Die Löslichkeiten im Benzol, $c_B = b''$, sind in Fig. 1 als Funktion der Quadratwurzel aus der ionalen Konzentration eingetragen. Diese b''-Werte dienten zur Berechnung mittels (8) der in der letzten Kolumne der Tabellen 2 bis 7 stehenden Dissoziationskonstanten der doppelten Moleküle im Benzol K''. Mittels (2), (3), (4) und (8) wurden schliesslich die in der dritten Kolumne der Tabellen 2a bis 7a stehenden Verteilungskoeffizienten $k = \frac{c_0}{m}$ berechnet.

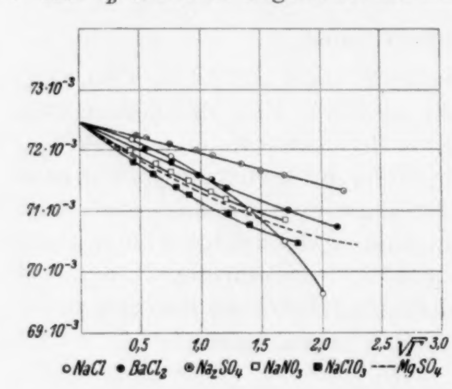


Fig. 1. Löslichkeit von Salicylsäure im mit Wasser gesättigten Benzol über Salzlösungen ($c_B = b''$) als Funktion der Quadratwurzel aus der ionalen Konzentration $\sqrt{\Gamma}$.

Die zur Berechnung von K'' mittels Gleichung (8) erforderlichen Konstanten $b = 5{\cdot}616 \cdot 10^{-2}$ Mol per Kilogramm Lösung und $K_0 = 8{\cdot}45 \cdot 10^{-3}$ wurden von einem von uns in der schon mehrmals zitierten Arbeit bestimmt.

In den Tabellen 2 bis 7 sind die Gleichgewichts- und Verteilungskonstanten von Salicylsäure in Neutralsalzlösungen von verschiedener Zusammensetzung im breiten Konzentrationsbereiche zusammengestellt.

Die erste Kolumne gibt die Salzlösungskonzentration in Mol per Liter, die zweite die Quadratwurzel aus der ionalen Konzentration, $\sqrt{\Gamma}$, nach der Definition

$$\Gamma = \sum c_i z_i^2 \tag{13}$$

an, wo c_i die Konzentration der einzelnen Ionen und z_i ihre Wertigkeit bedeutet. In der Summe $\sum c_i z_i^2$ ist die Salicylsäureionenkonzentration, wegen ihres kleinen Betrages, vernachlässigt, und nur die Salzionenkonzentration berücksichtigt.

In der dritten Kolumne sind die Verteilungskoeffizienten aus den Tabellen 2a bis 7a und in der sechsten die mit ihnen zusammenhängenden Werte der scheinbaren Dissoziationskonstante der Salicylsäure in Salzlösungen $\overline{K}$ (2) zusammengestellt.

In der letzten Kolumne steht unter K'' der schon besprochene Wert der Dissoziationskonstante der doppelten Molekülen im mit Wasser gesättigten Benzol über Salzlösungen von bestimmter Zusammensetzung und Konzentration. Behufs dieser K''-Werte wurden die m-Werte nach Gleichung (3) berechnet.

In der vierten und fünften Kolumne stehen schliesslich unter f_0 und f die Aktivitätskoeffizienten des undissoziierten und dissoziierten Anteils der Salicylsäure in Salzlösungen von entsprechender Zusammensetzung und Konzentration. f_0 wurde mittels Gleichung (6) $f_0 = \frac{k}{\overline{k}}$, f mittels Gleichung (7)

$$f = \sqrt{f_1 f_2} = \sqrt{\frac{\overline{K}}{K} f_0}$$

berechnet.

Tabelle 2. Gleichgewichts- und Verteilungskonstanten von Salicylsäure in Natriumchloridlösungen bei 25°.

Salzkonzentration	$\sqrt{\Gamma}$	$\overline{k}$	f_0	f	$\overline{K} \cdot 10^3$	$K'' \cdot 10^2$
0·000	0·000	$0{\cdot}357_5$	1·000	1·000	1·02	3·30
0·005	0·10	0·345	1·036	0·810	1·50	3·29
0·03	0·24	0·323	1·107	0·701	2·30	3·27
0·07	0·37	0·317	1·128	0·678	2·50	3·24
0·10	0·45	0·315	1·135	0·674	2·55	3·24
0·13	0·51	0·309	1·157	0·674	2·60	3·22
0·25	0·71	0·297	1·203	0·687	2·60	3·19
0·375	0·87	0·285	1·255	0·708	2·55	3·19
0·50	1·00	0·272	1·314	0·725	2·55	3·13
0·60	1·10	0·261	1·370	0·740	2·55	3·11
0·75	1·22	0·244	1·465	0·766	2·55	3·07
1·00	1·41	0·220	1·625	0·806	2·55	3·02
1·50	1·75	0·178	2·008	0·888	2·60	2·91
2·00	2·00	0·141	2·536	0·997	2·60	2·78

Tabelle 2a. Verteilungskoeffizienten von Salicylsäure zwischen Benzol und Natriumchloridlösungen bei 25°.

0·005 *NaCl*			0·03 *NaCl*			0·07 *NaCl*		
$\bar{c}\cdot 10^3$	$c_B\cdot 10^3$	$\bar{k}$	$\bar{c}\cdot 10^3$	$c_B\cdot 10^3$	$\bar{k}$	$\bar{c}\cdot 10^3$	$c_B\cdot 10^3$	$\bar{k}$
16·24	*71·59*	0·345	*16·25*	*72·32*	0·320	*16·25*	*72·40*	0·317
13·62	52·47	0·346	15·86	68·63	0·322	13·76	53·57	0·316
13·27	50·32	0·346	13·75	53·20	0·322	11·29	37·70	0·318
9·341	28·20	0·345	10·28	32·04	0·323	8·531	23·36	0·318
7·066	17·85	0·348	6·820	16·19	0·324	7·863	20·58	0·315
4·206	8·175	0·345	5·925	12·97	0·323	5·326	10·79	0·318
3·730	6·861	0·343	4·586	8·630	0·323	3·564	5·715	0·318
3·514	6·247	0·344	3·985	6·953	0·322			
		0·345			**0·323**			**0·317**

0·10 *NaCl*			0·13 *NaCl*			0·25 *NaCl*		
$\bar{c}\cdot 10^3$	$c_B\cdot 10^3$	$\bar{k}$	$\bar{c}\cdot 10^3$	$c_B\cdot 10^3$	$\bar{k}$	$\bar{c}\cdot 10^3$	$c_B\cdot 10^3$	$\bar{k}$
16·26	*72·38*	0·314	*16·10*	*72·40*	0·310	*15·57*	*71·91*	0·300
14·01	55·21	$0{\cdot}314_5$	12·17	44·08	0·309	14·56	64·58	0·298
8·498	23·21	0·316	9·175	27·06	0·309	11·63	43·24	$0{\cdot}297_5$
7·980	20·23	0·315	8·680	24·59	0·309	9·557	31·33	0·293
4·183	7·305	0·317	6·108	13·81	0·308	6·336	15·36	0·297
3·691	6·079	0·314	4·587	8·668	0·308	4·725	9·506	0·298
3·418	5·380	0·314	4·014	6·987	0·310	3·896	7·119	0·293
			3·987	6·985	0·308	3·119	4·931	0·297
		0·315			**0·309**			**0·297**

0·375 *NaCl*			0·50 *NaCl*			0·60 *NaCl*		
$\bar{c}\cdot 10^3$	$c_B\cdot 10^3$	$\bar{k}$	$\bar{c}\cdot 10^3$	$c_B\cdot 10^3$	$\bar{k}$	$\bar{c}\cdot 10^3$	$c_B\cdot 10^3$	$\bar{k}$
14·75	*71·72*	0·283	*14·26*	*71·74*	0·274	*13·75*	*71·50*	0·263
13·77	63·42	0·284	11·18	46·32	0·273	13·53	69·26	0·263
9·881	35·37	0·283	9·166	32·84	0·272	8·997	33·71	0·260
7·729	23·11	0·284	8·175	27·37	0·269	7·246	23·79	0·256
7·224	20·90	0·280	7·427	23·27	0·268	6·268	18·02	0·262
5·021	11·14	0·286	5·470	13·58	0·274	5·294	13·60	0·262
4·632	9·888	0·284	3·218	5·729	0·274			
4·101	7·912	0·290						
		0·285			**0·272**			**0·261**

0·75 *NaCl*			1·00 *NaCl*			1·50 *NaCl*		
$\bar{c}\cdot 10^3$	$c_B\cdot 10^3$	$\bar{k}$	$\bar{c}\cdot 10^3$	$c_B\cdot 10^3$	$\bar{k}$	$\bar{c}\cdot 10^3$	$c_B\cdot 10^3$	$\bar{k}$
13·08	*71·28*	0·249	*11·92*	*71·06*	0·224	*9·785*	*70·40*	0·178
11·88	61·72	0·244	9·941	52·31	0·220	8·976	60·06	0·178
7·201	25·08	0·245	9·137	44·28	0·222	7·523	43·20	0·177
6·618	21·26	0·243	7·185	29·24	0·220	4·574	17·52	0·176
6·474	21·18	0·242	6·697	26·21	0·222	4·556	17·32	0·176
5·513	15·97	0·244	5·540	18·76	0·218	3·385	12·06	0·178
4·724	12·33	0·244	1·985	3·376	0·221	3·113	8·865	0·181
3·830	8·920	0·241				2·522	6·327	0·178
		0·244			**0·220**			**0·178**

Tabelle 2a (Fortsetzung).

2·0 $NaCl$		
$\bar{c} \cdot 10^3$	$c_B \cdot 10^3$	$\bar{k}$
7·996	*69·69*	0·141
7·954	69·10	0·141
6·838	50·85	0·142
4·195	25·59	0·141
3·551	15·69	0·138
3·536	15·13	0·141
3·004	11·25	0·142
2·180	6·945	0·138
		0·141

Tabelle 3. Gleichgewichts- und Verteilungskonstanten von Salicylsäure in Natriumchloratlösungen bei 25°.

Salz-konzentration	$\sqrt{\Gamma}$	$\bar{k}$	f_0	f	$\bar{K} \cdot 10^3$	$K'' \cdot 10^2$
0·000	0·000	$0·357_5$	1·000	1·000	1·02	3·30
0·005	0·10	0·343	1·042	0·842	1·50	3·27
0·05	0·32	0·336	1·065	0·737	2·00	3·21
0·10	0·45	0·329	1·087	0·702	2·20	3·16
0·20	0·63	0·321	1·114	0·688	2·40	3·13
0·30	0·77	0·316	1·131	0·693	2·40	3·09
0·40	0·89	0·308	1·161	0·688	2·50	3·07
0·50	1·00	0·305	1·172	0·699	2·45	3·05
0·75	1·22	0·289	1·237	0·733	2·35	3·01
1·00	1·41	0·275	1·300	0·776	2·20	2·98
1·40	1·67	0·256	1·385	0·844	2·00	2·93

Tabelle 3a. Verteilungskoeffizienten von Salicylsäure zwischen Benzol und Natriumchloratlösungen bei 25°.

0·005 $NaClO_3$			0·05 $NaClO_3$			0·1 $NaClO_3$		
$\bar{c} \cdot 10^3$	$c_B \cdot 10^3$	$\bar{k}$	$\bar{c} \cdot 10^3$	$c_B \cdot 10^3$	$\bar{k}$	$\bar{c} \cdot 10^3$	$c_B \cdot 10^3$	$\bar{k}$
16·14	*72·25*	0·341	*16·39*	*72·00*	0·334	*16·35*	*71·78*	0·329
14·95	63·83	0·339	12·02	42·12	0·333	14·32	57·06	0·327
11·20	38·19	0·345	10·32	32·11	0·336	11·08	36·14	0·329
8·370	24·07	0·341	8·584	23·63	0·338	10·08	31·17	0·326
6·428	15·55	0·346	7·057	17·02	0·339	6·232	13·94	0·329
4·931	10·44	0·344	4·045	7·200	0·335	6·121	13·35	0·333
3·745	6·901	0·343	3·357	5·396	0·335	4·017	7·047	0·329
3·612	6·470	0·345				3·742	6·268	0·327
		0·343			**0·336**			**0·329**

Tabelle 3a (Fortsetzung).

0·2 $NaClO_3$		
$\bar{c}\cdot 10^3$	$c_B\cdot 10^3$	$\bar{k}$
16·10	*71·60*	0·320
12·41	45·20	0·321
10·94	36·05	0·322
9·141	26·54	$0·321_5$
7·333	18·18	0·324
5·853	12·75	0·321
3·912	6·738	0·320
3·180	4·919	0·317
		0·321

0·3 $NaClO_3$		
$\bar{c}\cdot 10^3$	$c_B\cdot 10^3$	$\bar{k}$
15·88	*71·35*	0·317
12·67	47·71	0·316
9·984	31·46	0·317
8·590	24·77	0·314
7·355	18·74	0·311
5·544	11·84	0·318
3·770	6·288	0·323
3·393	5·487	0·315
		0·316

0·4 $NaClO_3$		
$\bar{c}\cdot 10^3$	$c_B\cdot 10^3$	$\bar{k}$
15·56	*71·25*	0·309
12·74	49·96	0·307
10·91	36·94	0·313
8·457	24·56	0·307
7·416	19·58	0·308
4·573	8·937	0·312
3·652	6·418	0·305
3·592	6·098	0·306
		0·308

0·5 $NaClO_3$		
$\bar{c}\cdot 10^3$	$c_B\cdot 10^3$	$\bar{k}$
15·25	*71·20*	0·303
13·78	58·22	0·307
11·03	39·78	0·304
9·150	28·02	0·307
7·096	18·41	0·305
5·691	12·86	0·307
2·929	4·517	0·303
		0·305

0·75 $NaClO_3$		
$\bar{c}\cdot 10^3$	$c_B\cdot 10^3$	$\bar{k}$
14·51	*70·97*	0·290
11·38	45·58	0·291
9·723	34·80	0·290
8·754	28·69	0·292
4·903	11·15	0·287
3·907	7·807	0·285
3·615	6·787	0·289
		0·289

1·0 $NaClO_3$		
$\bar{c}\cdot 10^3$	$c_B\cdot 10^3$	$\bar{k}$
13·71	*70·80*	0·275
11·28	49·86	0·276
8·772	31·91	0·276
6·383	18·82	0·274
5·197	13·19	0·277
3·611	7·411	0·274
3·253	6·268	0·275
		0·275

1·40 $NaClO_3$		
$\bar{c}\cdot 10^3$	$c_B\cdot 10^3$	$\bar{k}$
12·64	*70·44*	0·257
9·876	45·47	0·256
8·968	38·39	0·256
7·200	26·27	0·255
5·715	17·67	0·258
4·989	14·20	0·256
3·174	6·863	0·255
2·629	5·020	0·258
		0·256

Tabelle 4. Gleichgewichts- und Verteilungskonstanten von Salicylsäure in Natriumnitratlösungen bei 25°.

Salz-konzentration	$\sqrt{\Gamma}$	$\bar{k}$	f_0	f	$\bar{K}\cdot 10^3$	$K''\cdot 10^2$
0·000	0·000	$0·357_5$	1·000	1·000	1·02	3·30
0·005	0·10	0·332	1·077	0·781	1·80	3·28
0·01	0·14	0·328	1·090	0·746	2·00	3·26
0·05	0·32	0·329	1·087	0·702	2·25	3·22
0·10	0·45	0·323	1·107	0·653	2·65	3·21

Tabelle 4 (Fortsetzung).

Salzkonzentration	$\sqrt{\Gamma}$	$\bar{k}$	f_0	f	$\bar{K} \cdot 10^3$	$K'' \cdot 10^2$
0·20	0·63	0·323	1·107	0·647	2·70	3·16
0·30	0·77	0·318	1·124	0·640	2·80	3·12
0·40	0·89	0·315	1·141	0·655	2·70	3·10
0·60	1·10	0·311	1·149	0·685	2·50	3·08
1·00	1·41	0·292	1·224	0·721	2·40	3·02
1·50	1·73	0·265	1·349	0.774	2·30	2·98

Tabelle 4a. Verteilungskoeffizienten von Salicylsäure zwischen Benzol und Natriumnitratlösungen bei 25°.

0·005 $NaNO_3$			0·01 $NaNO_3$			0·05 $NaNO_3$		
$\bar{c} \cdot 10^3$	$c_B \cdot 10^3$	$\bar{k}$	$\bar{c} \cdot 10^3$	$c_B \cdot 10^3$	$\bar{k}$	$\bar{c} \cdot 10^3$	$c_B \cdot 10^3$	$\bar{k}$
16·11	*71·72*	0·332	*16·14*	*71·80*	0·327	*16·37*	*71·71*	$0·327_5$
13·15	50·62	0·331	13·82	54·36	0·328	13·06	47·36	0·331
11·98	43·13	0·331	11·37	38·08	0·333	11·20	36·80	0·328
8·794	25·30	0·335	8·698	24·75	0·328	8·580	23·33	0·330
6·716	16·45	$0·334_5$	6·660	16·09	0·328	6·527	14·93	0·330
5·961	13·72	0·333	5·487	11·98	0.324	6·437	14·67	0·328
3·826	6·844	0·332	3·283	5·324	0·329	3·957	6·877	0·329
3·304	5·630	0·328				3·298	5·143	0·327
		0·332			**0·328**			**0·329**

0·10 $NaNO_3$			0·20 $NaNO_3$			0·30 $NaNO_3$		
$\bar{c} \cdot 10^3$	$c_B \cdot 10^3$	$\bar{k}$	$\bar{c} \cdot 10^3$	$c_B \cdot 10^3$	$\bar{k}$	$\bar{c} \cdot 10^3$	$c_B \cdot 10^3$	$\bar{k}$
16·57	*72·00*	0·322	*16·51*	*71·83*	0·321	*16·34*	*71·65*	0·317
13·14	47·24	0·323	11·56	37·50	0·324	14·13	54·59	0·319
12·42	43·06	0·321	10·48	31·96	0·324	12·08	41·33	$0·318_5$
10·37	31·15	0·324	9·412	26·34	0·322	8·539	23·28	0·318
8·624	22·88	0·323	7·417	17·56	0·325	6·837	15·57	$0·319_5$
7·318	17·47	0·322	6·138	12·97	0·324	5·383	10·25	0·320
6·150	13·07	0·323	3·845	6·150	0·322	4·063	6·847	0·314
4·406	7·642	0·324				2·692	3·491	0·319
		0·323			**0·323**			**0·318**

0·40 $NaNO_3$			0·60 $NaNO_3$			1·0 $NaNO_3$		
$\bar{c} \cdot 10^3$	$c_B \cdot 10^3$	$\bar{k}$	$\bar{c} \cdot 10^3$	$c_B \cdot 10^3$	$\bar{k}$	$\bar{c} \cdot 10^3$	$c_B \cdot 10^3$	$\bar{k}$
16·05	*71·40*	0·315	*15·67*	*71·25*	0·311	*14·63*	*71·00*	0·292
15·33	65·22	0·315	13·68	56·21	0·309	12·67	54·73	0·294
11·26	37·95	0·313	11·07	37·54	0·315	11·05	42·98	0·292
10·01	31·64	0·313	9·211	28·19	0·309	8·941	29·83	0·293
7·068	16·77	0·319	8·453	24·24	0·309	6·272	16·08	0·292
5·288	10·55	0·316	5·656	12·26	0·313	5·409	11·74	0·293
3·655	5·784	0·318	5·475	11·82	0·309	3·812	6·616	0·289
3·466	5·489	0·314	3·301	5·204	0·310	3·011	5·036	0·293
		0·315			**0·311**			**0·292**

Tabelle 4a (Fortsetzung).

1·5 $NaNO_3$		
$\bar{c} \cdot 10^3$	$c_B \cdot 10^3$	$\bar{k}$
13·32	*70·90*	0·264
10·02	58·33	0·265
11·74	55·78	0·265
8·851	33·83	0·265
6·631	20·41	0·267
4·535	10·89	0·266
4·262	9·829	0·267
3·021	5·736	0·263
		0·265

Tabelle 5. Gleichgewichts- und Verteilungskonstanten von Salicylsäure in Bariumchloridlösungen bei 25°.

Salz-konzentration	$\sqrt{\Gamma}$	$\bar{k}$	f_0	f	$\bar{K} \cdot 10^3$	$K'' \cdot 10^2$
0·000	0·000	$0·357_5$	1·000	1·000	1·02	3·30
0·0025	0·12	$0·328_5$	1·088	0·745	2·00	3·28
0·005	0·173	0·324	1·103	0·715	2·20	3·28
0·025	0·39	0·313	1·142	0·634	2·90	3·23
0·05	0·55	0·301	1·188	0·606	3·30	3·21
0·10	0·77	0·296	1·208	0·611	3·30	3·16
0·15	0·95	0·285	1·254	0·613	3·40	3·13
0·20	1·09	0·278	1·286	0·621	3·40	3·10
0·25	1·22	0·263	1·359	0 621	3·60	3·07
0·375	1·50	0·240	1·490	0·650	3·60	3·05
0·50	1·73	0·210	1·703	0·685	3·70	3·02
0·75	2·12	0·131	2·091	0·749	3·80	2·97

Tabelle 5a. Verteilungskoeffizienten von Salicylsäure zwischen Benzol und Bariumchloridlösungen bei 25°.

0·0025 $BaCl_2$			0·005 $BaCl_2$			0·025 $BaCl_2$		
$\bar{c} \cdot 10^3$	$c_B \cdot 10^3$	$\bar{k}$	$\bar{c} \cdot 10^3$	$c_B \cdot 10^3$	$\bar{k}$	$\bar{c} \cdot 10^3$	$c_B \cdot 10^3$	$\bar{k}$
16·21	*71·48*	0·328	*16·31*	*71·80*	0·325	*16·43*	*71·70*	0·313
14·16	57·15	0·325	9·943	30·44	0·325	12·83	45·96	0·313
11·13	37·21	0·329	9·936	30·15	0·324	10·57	32·79	0·312
9·585	28·75	0·330	6·893	16·33	0·328	9·719	28·17	0·314
7·193	17·94	0·331	5·542	11·65	0·327	6·797	15·51	0·312
5·706	12·49	0·330	3·891	6·925	0·318	6·494	14·52	0·312
4·520	8·744	0·328	3·329	5·321	0·324	3·841	6·163	0·312
3·430	5·720	0·328				2·940	4·000	0·315
		0·328			**0·324**			**0·313**

Tabelle 5a (Fortsetzung).

$0{\cdot}05\ BaCl_2$			$0{\cdot}10\ BaCl_2$			$0{\cdot}15\ BaCl_2$		
$\bar{c}\cdot 10^3$	$c_B\cdot 10^3$	$\bar{k}$	$\bar{c}\cdot 10^3$	$c_B\cdot 10^3$	$\bar{k}$	$\bar{c}\cdot 10^3$	$c_B\cdot 10^3$	$\bar{k}$
16·43	*72·00*	0·304	*16·20*	*71·80*	0·301	*15·60*	*71·60*	0·287
13·05	47·65	0·302	14·87	62·73	0·296	13·02	51·64	0·286
8·141	21·05	0·300	11·45	39·12	0·296	11·32	40·11	0·285
8·046	20·67	0·300	8·076	21·38	0·295	8·908	26·12	0·286
6·952	15·80	$0{\cdot}304_5$	6·786	15·75	0·299	8·561	24·51	0·285
6·197	13·26	0·300	6·557	15·02	0·295	5·950	13·04	0·288
4·063	6·637	0·300	5·595	11·55	0·294	3·588	5·818	0·280
3·941	6·317	0·300	4·020	6·680	0·295	2·771	3·730	0·286
		0·301			**0·296**			**0·285**

$0{\cdot}20\ BaCl_2$			$0{\cdot}25\ BaCl_2$			$0{\cdot}375\ BaCl_2$		
$\bar{c}\cdot 10^3$	$c_B\cdot 10^3$	$\bar{k}$	$\bar{c}\cdot 10^3$	$c_B\cdot 10^3$	$\bar{k}$	$\bar{c}\cdot 10^3$	$c_B\cdot 10^3$	$\bar{k}$
15·10	*71·50*	0·278	*14·66*	*71·29*	0·265	*13·60*	*71·22*	0·242
14·13	63·01	0·278	13·44	61·12	0·263	10·57	44·73	0·241
10·17	34·06	0·280	10·29	37·35	0·263	9·465	36·72	0·240
8·802	26·83	0·277	8·974	28·87	0·265	7·342	23·49	0·238
6·405	15·47	0·282	7·459	21·23	0·261	5·826	15·55	0·239
5·514	11·98	0·278	4·881	10·16	0·264	4·245	9·141	0·244
4·780	9·445	0·277	4·843	10·16	0·261	3·473	6·507	0·237
4·337	8·052	0·277	4·350	8·461	0·262	3·272	5·740	0·242
			3·733	6·513	0·263			
		0·278			**0·263**			**0·240**

$0{\cdot}50\ BaCl_2$			$0{\cdot}75\ BaCl_2$		
$\bar{c}\cdot 10^3$	$c_B\cdot 10^3$	$\bar{k}$	$\bar{c}\cdot 10^3$	$c_B\cdot 10^3$	$\bar{k}$
12·30	*71·00*	0·213	*10·52*	*70·75*	0·174
10·88	56·77	0·211	8·476	48·33	0·170
9·256	42·10	0·210	7·155	34·81	0·171
7·951	31·27	0·213	5·857	24·10	0·170
6·186	20·38	0·211	5·092	18·35	0·172
5·492	16·47	0·209	4·415	14·50	0·169
4·342	10·90	0·208	3·369	8·855	0·170
2·890	5·358	0·212	3·229	8·280	0·170
		0·210			**0·171**

Tabelle 6. Gleichgewichts- und Verteilungskonstanten von Salicylsäure in Natriumsulfatlösungen bei 25°.

Salzkonzentration	$\sqrt{\Gamma}$	$\bar{k}$	f_0	f	$\bar{K}\cdot 10^3$	$K''\cdot 10^2$
0·000	0·000	$0{\cdot}357_5$	1·000	1·000	1·02	3·30
0·0005	0·05	0·341	1·049	0·805	1·65	3·30
0·0025	0·12	0·322	1·110	0·673	2.50	3·30
0·025	0·39	0·303	1·180	0·491	5·00	3·30
0·05	0·55	0·299	1·196	0·440	6·30	3·30
0·10	0·77	0·285	1·255	0·383	8·70	3·30

Tabelle 6 (Fortsetzung).

Salz-konzentration	$\sqrt{\Gamma}$	$\bar{k}$	f_0	f	$\bar{K} \cdot 10^3$	$K'' \cdot 10^2$
0·15	0·95	0·262	1·365	0·348	11·50	3·30
0·20	1·09	0·255	1·402	0·338	12·50	3·30
0·25	1·22	0·246	1·454	0·325	14·00	3·30
0·30	1·34	0·232	1·541	0·322	15·20	3·30
0·375	1·50	0·218	1·668	0·318	16·50	3·30
0·50	1·73	0·196	1·824	0·322	18·00	3·30
0·80	2·19	0·150	2·383	0·340	21·00	3·30

Tabelle 6a. Verteilungskoeffizienten von Salicylsäure zwischen Benzol und Natriumsulfatlösungen bei 25°.

0·0005 Na_2SO_4			0·0025 Na_2SO_4			0·025 Na_2SO_4		
$\bar{c} \cdot 10^3$	$c_B \cdot 10^3$	$\bar{k}$	$\bar{c} \cdot 10^3$	$c_B \cdot 10^3$	$\bar{k}$	$\bar{c} \cdot 10^3$	$c_B \cdot 10^3$	$\bar{k}$
16·16	*71·20*	0·339	*16·42*	*71·58*	0·321	*17·70*	*72·25*	0·301
13·53	51·79	0·341	13·87	52·37	0·322	13·99	43·34	0·304
12·07	42·45	0·343	11·30	36·94	0·321	12·92	39·29	0·303
10·54	34·15	0·340	9·099	25·42	0·322	9·650	22·95	0·306
6·755	16·71	0·337	6·697	15·18	0·325	7·224	13·92	0·305
6·428	15·15	0·345	5·445	10·79	0·320	6·383	11·47	0·301
3·875	7·042	0·343	4·508	8·170	0·321	3·962	5·122	0·301
3·710	6·625	0·340	4·013	6·798	0·322			
		0·341			**0·322**			**0·303**

0·05 Na_2SO_4			0·10 Na_2SO_4			0·15 Na_2SO_4		
$\bar{c} \cdot 10^3$	$c_B \cdot 10^3$	$\bar{k}$	$\bar{c} \cdot 10^3$	$c_B \cdot 10^3$	$\bar{k}$	$\bar{c} \cdot 10^3$	$c_B \cdot 10^3$	$\bar{k}$
18·57	*72·30*	0·298	*19·10*	*72·10*	0·281	*19·40*	*72·00*	0·265
13·31	37·47	0·302	13·99	38·14	0·287	17·82	59·54	0·264
12·48	34·44	0·296	11·37	26·60	0·280	15·64	45·80	0·264
11·37	28·88	0·299	10·06	20·54	0·286	11·12	23·53	0·263
10·13	23·07	0·300	6·938	10·30	0·290	10·92	22·66	0·264
7·996	15·13	0·300	4·991	5·907	0·286	8·606	14·45	0·264
4·387	5·463	0·295	4·611	5·173	0·282	6·713	9·445	0·257
3·729	4·077	0·299	3·797	3·648	0·285	5·662	6·750	0·262
3·720	4·073	0·299	3·383	2·921	0·290	3·582	2·999	0·259
		0·299			**0·285**			**0·262**

0·20 Na_2SO_4			0·25 Na_2SO_4			0·30 Na_2SO_4		
$\bar{c} \cdot 10^3$	$c_B \cdot 10^3$	$\bar{k}$	$\bar{c} \cdot 10^3$	$c_B \cdot 10^3$	$\bar{k}$	$\bar{c} \cdot 10^3$	$c_B \cdot 10^3$	$\bar{k}$
19·48	*71·90*	0·254	*19·40*	*71·80*	0·244	*19·20*	*71·80*	0·232
14·04	36·47	0·257	17·50	58·52	0·242	17·72	60·76	0·231
10·44	20·45	0·257	15·69	46·16	0·251	13·30	33·28	0·233
7·672	11·54	0·255	11·03	22·37	0·247	10·84	22·10	0·233
7·153	10·33	0·256	9·721	17·74	0·244	7·768	11·42	0·235
4·746	4·751	0·256	6·772	8·872	0·245	6·966	9·425	0·232
3·765	3·142	0·255	4·779	4·555	0·250	4·081	3·538	0·228
3·132	2·252	0·255	4·511	4·148	0·249	3·060	2·080	0·231
			3·855	3·143	0·246			
		0·255			**0·246**			**0·232**

Tabelle 6a (Fortsetzung).

0·375 Na_2SO_4			0·50 Na_2SO_4			0·80 Na_2SO_4		
$\bar{c} \cdot 10^3$	$c_B \cdot 10^3$	$\bar{k}$	$\bar{c} \cdot 10^3$	$c_B \cdot 10^3$	$\bar{k}$	$\bar{c} \cdot 10^3$	$c_B \cdot 10^3$	$\bar{k}$
18·60	*71·70*	0·215	*17·83*	*71·60*	0·195	*15·52*	*71·32*	0·148
17·84	63·96	0·220	16·07	57·69	0·193	12·17	40·93	0·148
16·05	51·33	0·217	15·37	51·12	0·197	9·852	25·10	0·152
12·89	32·31	0·218	12·64	33·79	0·197	7·487	14·06	0·150
10·07	19·52	0·219	9·243	17·68	0·196	6·920	12·19	0·147
7·962	12·55	0·215	8·111	14·16	0·196	4·979	6·467	0·149
6·115	7·285	0·222	7·394	11·34	0·197	3·649	3·518	0·151
5·112	5·322	0·219	5·097	5·495	0·199			
3·136	2·148	0·219	3·612	2·940	0·195			
		0·218			**0·196**			**0·150**

Tabelle 7. Gleichgewichts- und Verteilungskonstanten von Salicylsäure in Magnesiumsulfatlösungen bei 25°.

Salz-konzentration	$\sqrt{\Gamma}$	$\bar{k}$	f_0	f	$\bar{K} \cdot 10^3$	$K'' \cdot 10^2$
0·000	0·000	$0·337_5$	1·000	1·000	1·02	3·30
0·01	0·28	0·326	1·097	0·669	2·50	3·30
0·05	0·63	0·299	1·196	0·494	5·00	3·30
0·10	0·89	0·284	1·259	0·428	7·00	3·30
0·15	1·08	0·282	1·268	0·415	7·50	3·30
0·20	1·265	0·278	1·286	0·405	8·00	3·30
0·35	1·67	0·251	1·424	0·381	10·00	3·30
0·50	2·00	0·214	1·671	0·362	13·00	3·30
0·75	2·45	0·174	2·055	0·374	15·00	3·30

Tabelle 7a. Verteilungskoeffizienten von Salicylsäure zwischen Benzol und Magnesiumsulfatlösungen bei 25°.

0·01 $MgSO_4$			0·05 $MgSO_4$			0·1 $MgSO_4$		
$\bar{c} \cdot 10^3$	$c_B \cdot 10^3$	$\bar{k}$	$\bar{c} \cdot 10^3$	$c_B \cdot 10^3$	$\bar{k}$	$\bar{c} \cdot 10^3$	$c_B \cdot 10^3$	$\bar{k}$
(16·96)	*72·26*	—	(17·65)	*71·80*	—	(18·19)	*71·40*	—
14·10	52·44	0·328	14·98	51·87	0·302	13·85	42·24	0·284
12·21	41·73	0·323	11·04	30·35	0·297	12·73	35·99	0·284
10·06	29·88	0·326	7·513	15·28	0·299	9·813	22·19	0·284
7·900	19·68	0·327	7·137	13·88	0·300	9·786	21·65	0·288
5·162	9·986	0·325	4·558	6·554	0·298	6·015	9·350	0·281
3·928	6·485	0·325	3·782	4·791	0·299	4·710	6·051	0·283
		0·326			**0·299**			**0·284**

Tabelle 7a (Fortsetzung).

0·15 $MgSO_4$			0·20 $MgSO_4$			0·350 $MgSO_4$		
$\bar{c} \cdot 10^3$	$c_B \cdot 10^3$	$\bar{k}$	$\bar{c} \cdot 10^3$	$c_B \cdot 10^3$	$\bar{k}$	$\bar{c} \cdot 10^3$	$c_B \cdot 10^3$	$\bar{k}$
(18·36)	*71·25*	—	(18·42)	*71·14*	—	(18·01)	*70·89*	—
17·01	60·58	0·284	15·32	49·16	0·279	15.37	51·00	0·248
10·20	23·13	0·283	12·60	33·77	0·279	11·90	31·05	0·251
8·700	16·72	0·283	10·12	22·50	0·278	11·87	30·38	0·254
6·595	10·51	0·283	5·772	8·202	0·274	8·825	17·64	0·250
4·751	5·882	0·284	4·532	5·336	0·278	7·622	13·15	0·254
4·386	5·275	0·277	4·518	5·332	0·278	5·241	6·693	0·249
		0·282			**0·278**			**0·251**

0·5 $MgSO_4$			0·75 $MgSO_4$		
$\bar{c} \cdot 10^3$	$c_B \cdot 10^3$	$\bar{k}$	$\bar{c} \cdot 10^3$	$c_B \cdot 10^3$	$\bar{k}$
(17·19)	*70·70*	—	(15·47)	*70·40*	—
14·95	52·48	0·215	14·30	59·32	0·174
12·47	36·77	0·212	11·49	36·85	0·175
11·04	28·19	0·215	9·799	27·13	0·173
9·133	19·44	0·214	5·360	8·123	0·173
6·653	10·61	0·214	4·705	6·186	0·176
5·389	7·170	0·212	4·072	4·759	0·174
		0·214			**0·174**

Da sich Salicylsäure in Magnesiumsulfatlösungen, wegen der Hydrolyse des Magnesiumsulfats, nicht titrieren liess, so bestimmte man ihre Konzentration aus der Differenz der angewandten und in der Benzolphase abtitrierten Säuremenge und berechnete die Löslichkeit der Salicylsäure in Magnesiumsulfatlösungen aus ihrer Löslichkeit in der Benzolphase mittels des Verteilungskoeffizienten. Die Daten der Tabellen 7 und 7a sind also mit einem methodischen Fehler behaftet und können nicht als massgebend betrachtet werden; sie geben bloss angenäherte Werte an.

Aktivitätskoeffizienten.

In Fig. 2 und 3 sind die Aktivitätskoeffizienten f_0 und f graphisch als Funktion der Quadratwurzel aus der ionalen Konzentration dargestellt. Man merkt gleich, dass in Fig. 3 die f-Kurven sämtlicher Salze in den Konzentrationsnullpunkt ($\sqrt{\Gamma} = 0$) mit derselben Tangente einmünden. In sehr verdünnten Lösungen wird also der Aktivitätskoeffizient des dissoziierten Anteils der Salicylsäure, in Salzlösungen von allen untersuchten ein-ein-, ein-zwei-, zwei-ein- und zwei-zwei-

wertigen Typen, zu derselben Funktion der ionalen Konzentration Γ, wie es eben die Debye-Hückelsche Theorie verlangt.

Mit zunehmender ionaler Konzentration aber tritt der typische und individuelle Charakter der Salzionen immer mehr hervor. Das

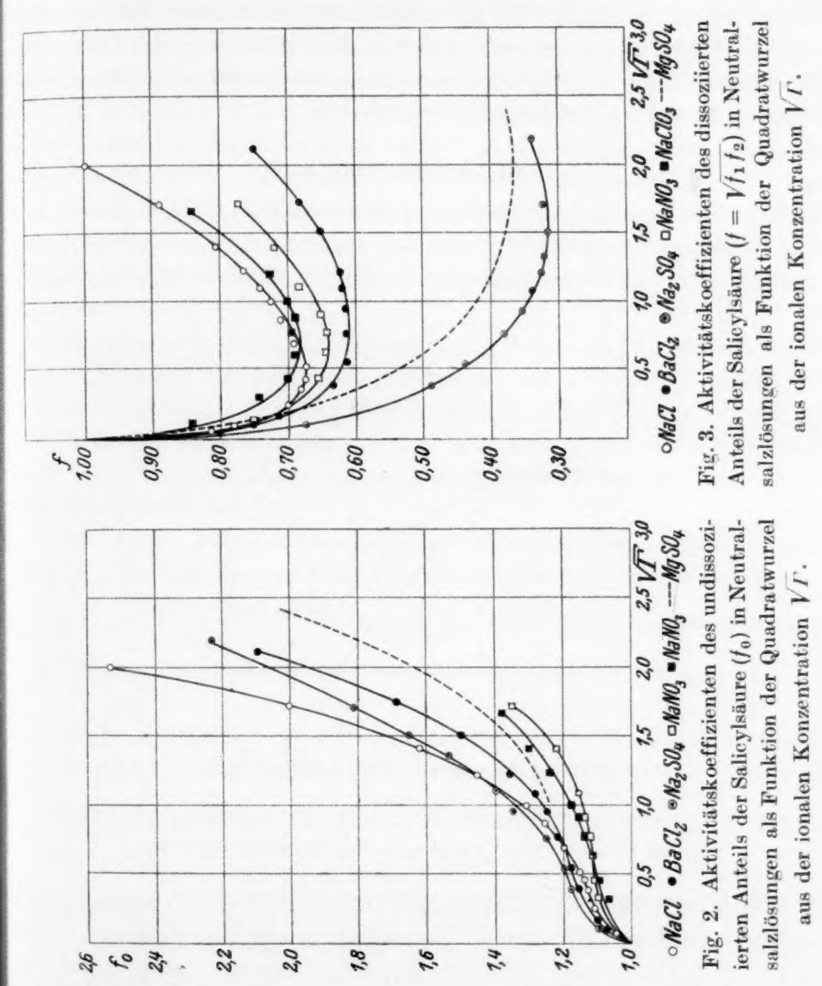


Fig. 3. Aktivitätskoeffizienten des dissoziierten Anteils der Salicylsäure ($f = \sqrt{f_1 f_2}$) in Neutralsalzlösungen als Funktion der Quadratwurzel aus der ionalen Konzentration $\sqrt{\Gamma}$.

Fig. 2. Aktivitätskoeffizienten des undissoziierten Anteils der Salicylsäure (f_0) in Neutralsalzlösungen als Funktion der Quadratwurzel aus der ionalen Konzentration $\sqrt{\Gamma}$.

meist Auffallende im Verhalten der Aktivitätskurven ist, dass die f-Kurven ein Minimum, die f_0-Kurven (Fig. 2) einen Wendepunkt durchlaufen.

Von allen untersuchten Salzen üben die Sulfate im ganzen Konzentrationsintervall die stärkste erniedrigende Wirkung auf die f-Werte

aus; die erniedrigende Wirkung anderer Salze ist viel schwächer und geht bei ionaler Konzentration $\sqrt{\Gamma}=$ etwa 0·7 in die erhöhende Wirkung über, was am stärksten in Natriumchloridlösungen hervortritt.

So ein auffallender Unterschied ist im Verlaufe der einzelnen f_0-Kurven nicht zu finden, jedenfalls merkt man, dass Natriumnitrat und Natriumchlorat am schwächsten, Natriumchlorid und Natriumsulfat dagegen, am stärksten den Aktivitätskoeffizienten des undissoziierten Anteils der Salicylsäure erhöhen.

Löslichkeitsbeeinflussung.

In Fig. 4 ist die Löslichkeit von Salicylsäure in Neutralsalzlösungen als Funktion der Quadratwurzel aus der ionalen Konzentration dargestellt. Das charakteristische Auftreten der Maxima der Löslichkeiten

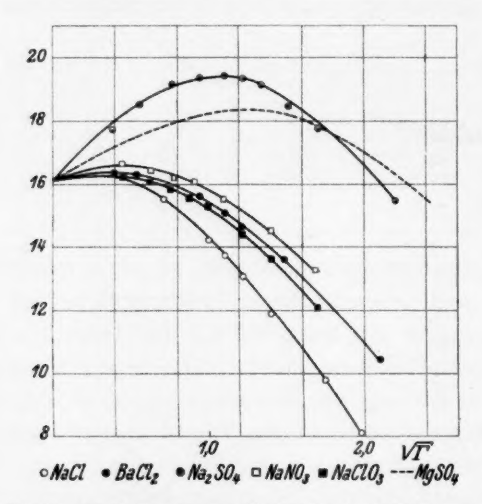


Fig. 4. Löslichkeit von Salicylsäure ($\bar{c}$) in Neutralsalzlösungen als Funktion der Quadratwurzel aus der ionalen Konzentration $\sqrt{\Gamma}$.

lässt sich auf Grund der Gleichungen (12) und (12a), wie schon erörtert wurde[1]), vollständig erklären. Betrachtet man näher Gleichung (12a)

$$\frac{\bar{c}}{c}=\frac{1-\alpha}{f_0}+\frac{\alpha}{f},$$

so merkt man, dass sich die Löslichkeit von Salicylsäure in Salzlösungen ($\bar{c}$) aus ihrer Löslichkeit im reinen Wasser $c=16{\cdot}10\cdot10^{-3}$ (Dissozia-

[1]) S. 243.

tionsgrad $\alpha = 0{\cdot}2176$) mittels der Aktivitätskoeffizienten berechnen lässt. Ebenfalls müssen sich die Löslichkeitskurven der Fig. 4 aus den f_0- und f-Kurven der Fig. 2 und 3 reproduzieren lassen. Am deutlichsten tritt das beim Vergleich der $NaCl$- und Na_2SO_4-Lösungen hervor, wo die entsprechenden f_0-Kurven sehr ähnlich verlaufen, die f-Kurven dagegen stark voneinander abweichen. Wegen des sehr steilen und bedeutenden Abfalls der entsprechenden f-Kurve muss die Na_2SO_4-Löslichkeitskurve am höchsten verlaufen. Das weit schwächere Herabfallen der $NaCl$-f-Kurve bedingt den niedrigen Verlauf seiner Löslichkeitskurve. Andererseits ist der fast identische Verlauf der $BaCl_2$- und $NaClO_3$-Löslichkeitskurven in Fig. 4 auf die Kompensation der miteinander verbundenen f_0- und f-Werte zurückzuführen; in Fig. 2 verläuft nämlich die $NaClO_3$-Kurve über, in Fig. 3 dagegen unter der $BaCl_2$-Kurve.

In Tabelle 8 sind die Löslichkeiten der Salicylsäure in Salzlösungen mittels Formel (12a) berechnet und mit den beobachteten Löslichkeitswerten verglichen. Sämtliche Löslichkeiten wurden nach 3 tägigem Schütteln im Thermostaten bei 25° gemessen. Jede in der Tabelle unter $\bar{c}_{\text{beob.}}$ stehende Zahl ist ein Mittelwert aus vier bis acht unabhängigen Bestimmungen.

In Tabelle 8 sind unter dem Salzsymbol die Salzkonzentrationen, unter $\bar{c}_{\text{ber.}}$ die berechneten Löslichkeitswerte der Salicylsäure angegeben. Unter $\Delta = \frac{\bar{c}_{\text{ber.}} - \bar{c}_{\text{beob.}}}{\bar{c}_{\text{beob.}}} \cdot 100$ stehen die relativen prozentischen Abweichungen der beobachteten von den berechneten Werten.

Tabelle 8. Vergleich der berechneten und beobachteten Löslichkeitswerte von Salicylsäure in Neutralsalzlösungen bei 25°.

$NaCl$	$\bar{c} \cdot 10^3$ ber.	$\bar{c} \cdot 10^3$ beob.	Δ in Proz.	Na_2SO_4	$\bar{c} \cdot 10^3$ ber.	$\bar{c} \cdot 10^3$ beob.	Δ in Proz.
0·07	16·33	16·25	+ 0·5	0·0025	16·55	16·42	+ 0·8
0·10	16·29	16·26	+ 0·2	0·025	17·80	17·70	+ 0·6
0·13	16·08	16·10	— 0·1	0·05	18·49	18·57	— 0·4
0·25	15·57	15·57	0	0·10	18·41	19·10	— 3·0
0·375	14·98	14·75	+ 1·5	0·15	19·30	19·40	— 0·5
0·50	14·42	14·26	+ 1·1	0.20	19·36	19·48	— 0·6
0·60	13·93	13·75	+ 1·3	0·25	19·44	19·40	+ 0·2
0·75	13·17	13·08	+ 0·3	0·30	19·05	19·20	— 0·8
1·00	12·10	11·92	+ 1·5	0·375	18·58	18·60	0
1·50	10·22	9·785	+ 4·0	0·50	17·79	17·83	— 0·2
2·00	8·482	7·996	+ 6·0	0·80	15·59	15·52	+ 0·5

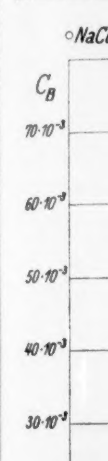
Tabelle 8 (Fortsetzung).

$NaNO_3$	$\bar{c} \cdot 10^3$ ber.	$\bar{c} \cdot 10^3$ beob.	Δ in Proz.	$NaClO_3$	$\bar{c} \cdot 10^3$ ber.	$\bar{c} \cdot 10^3$ beob.	Δ in Proz.
0·01	16·25	16·14	+ 0·8	0·05	16·58	16·39	+ 1·2
0·05	16·59	16·37	+ 1·2	0·10	16·58	16·35	+ 1·4
0·10	16·74	16·57	+ 1·0	0·20	16·40	16·10	+ 1·8
0·20	16·79	16·51	+ 1·7	0·30	16·19	15·88	+ 2·0
0·30	16·67	16·34	+ 2·0	0·40	15·93	15·56	+ 2·3
0·40	16·39	16·05	+ 2·0	0·50	15·75	15·25	+ 3·2
0·60	16·08	15·67	+ 2·5	0·75	14·96	14·51	+ 3·0
1·00	15·15	14·63	+ 3·3	1·00	14·20	13·71	+ 2·5
1·50	13·87	13·32	+ 4·0	1·40	13·08	12·64	+ 3·3

$BaCl_2$	$\bar{c} \cdot 10^3$ ber.	$\bar{c} \cdot 10^3$ beob.	Δ in Prozent
0·005	16·32	16·31	0·0
0·025	16·55	16·43	+ 0·7
0·05	16·38	16·43	— 0·3
0·10	16·16	16·20	— 0·3
0·15	15·76	15·60	+ 1·0
0·20	15.44	15·10	+ 2·0
0·25	14·90	14·66	+ 1·6
0·375	13·85	13·60	+ 1·8
0·50	12·51	12·30	+ 1·7
0·75	10·70	10·52	+ 1·7

Die Übereinstimmung der beobachteten und berechneten Löslichkeitswerte kann als experimentelle Bestätigung der Gültigkeit der Formel (12a) betrachtet werden. Die kleinen Abweichungen, welche vorwiegenderweise positiv ausfallen, lassen sich durch die Verschiedenheit der Einheiten der Säure- und Salzkonzentration erklären (für Salicylsäure Mol per Kilogramm Lösung, für Salzlösungen Mol per Liter). Bei Zusammenfassung des ganzen experimentellen Materials — die Untersuchungen werden weiter fortgesetzt — wird man dieselben zweckmässigen Einheiten für die Säure- und Salzkonzentration wählen.

Sehr anschaulich lässt sich die Löslichkeitsbeeinflussung graphisch darstellen, wenn man, wie in Fig. 5, die Verteilungskurven (aus Tabellen 2a bis 7a) ins Koordinatensystem: Ordinate—Salicylsäurekonzentration in der Benzolphase, Abszisse—Salicylsäurekonzentration in der wässerigen Phase, einträgt. Die in der Mitte dick ausgezogene und mit *W* (Wasser) bezeichnete Kurve ist die Verteilungskurve von Salicylsäure zwischen Benzol und Wasser, die übrigen sind die Verteilungskurven von Salicylsäure zwischen Benzol und Salzlösungen



von angegebener Zusammensetzung und Konzentration (Mol per Liter). Es ist einleuchtend, dass die Kurven, bei welchen der Salzzusatz die Säurekonzentration in der Wasserphase erhöht, rechts, und diejenige,

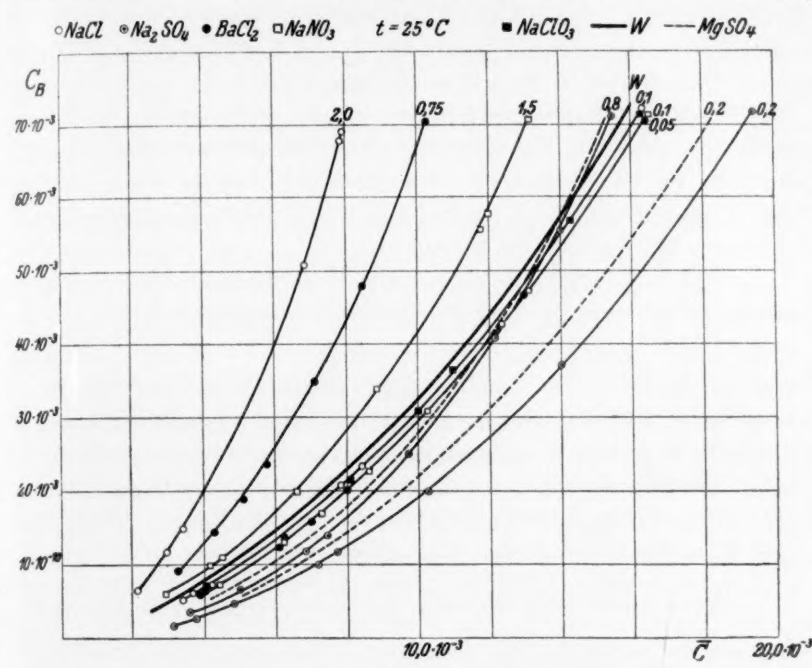


Fig. 5. Verteilungsdiagramm von Salicylsäure zwischen Benzol und Salzlösungen. Ordinate-Salicylsäurekonzentration in der Benzolphase (c_B), Abszisse-Salicylsäurekonzentration in der wässerigen Phase ($\bar{c}$).

bei welchen der Salzzusatz die Säurekonzentration in der Wasserphase erniedrigt, links von *W* verlaufen. Auf diese Weise gibt Fig. 5 einen vollständigen Überblick der Verteilungsbeeinflussung durch Salzzusatz.

Zusammenfassung.

1. Die Verteilung von Salicylsäure zwischen Benzol und Salzlösungen wurde zur Erforschung des Einflusses von Neutralsalzen auf das Dissoziationsgleichgewicht von Salicylsäure in wässeriger Phase angewandt.

2. Es wurden die Bedingungen des thermodynamischen Gleichgewichts mit Berücksichtigung der Aktivitätskoeffizienten des undissoziierten (f_0) und dissoziierten (f) Anteils von Salicylsäure in Salzlösungen ausgeführt. Vgl. Gleichungen (1) bis (7).

3. Es wurden die Verteilungskoeffizienten von Salicylsäure zwischen Benzol und Salzlösungen, sowie Aktivitätskoeffizienten f_0 und f von Salicylsäure in folgenden Salzlösungen: $NaCl$, $NaClO_3$, $NaNO_3$, $BaCl_2$, Na_2SO_4 ($MgSO_4$) im Konzentrationsbereiche von 0·005 bis 2 Mol/Liter experimentell bestimmt. Die Verteilungs- und Gleichgewichtskonstanten sind in den Tabellen 2 bis 7, die experimentellen Daten und Verteilungskoeffizienten in den Tabellen 2a bis 7a zusammengestellt. In Fig. 5 sind die experimentellen Daten der Tabellen 2a bis 7a, in Fig. 2 und 3 die funktionale Abhängigkeit der Aktivitätskoeffizienten f_0 und f von der ionalen Konzentration Γ [Gleichung (13)] graphisch dargestellt.

4. Von thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen ausgehend, geben wir eine Löslichkeitsbeeinflussungsformel

$$\frac{\bar{c}}{c} = \frac{1-\alpha}{f_0} + \frac{\alpha}{f}, \qquad (12a)$$

welche die Berechnung der Löslichkeit in Salzlösungen ($\bar{c}$) aus der Löslichkeit und dem Dissoziationsgrade im reinen Wasser (c und α) und den Aktivitätskoeffizienten f_0 und f gestattet. Diese Formel erklärt die Löslichkeitsmaxima und zeigt sich bei der Prüfung des experimentellen Materials als vollständig bestätigt (Tabelle 8).

Krakau, Institut für physikalische Chemie der Jagiellonischen Universität.

Bandenspektroskopie und Flammenvorgänge.

Von

K. F. Bonhoeffer und F. Haber.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.)

(Eingegangen am 6. 8. 28.)

I. Thema.

Zur Deutung der Vorgänge, die den Mechanismus der Verbrennung von Wasserstoff, Kohlenoxyd, Kohlenwasserstoffen abgeben, bedient man sich von jeher chemisch-analytischer und pyrometrischer Daten. Eine Ausnutzung der Leuchterscheinungen der Gase für das Verständnis des Verbrennungsvorgangs scheint bisher nicht versucht worden zu sein. In der Tat hat die Bandenspektroskopie auch erst in jüngster Zeit Fortschritte gemacht, die es uns gestatten, die chemische Natur vergänglicher Zwischenprodukte in diesen Flammen in einigen Fällen zu erkennen. Immerhin berührt sich unser Thema so nahe mit einer Fragestellung von A. Reis[1]), auf dessen Arbeiten wir im Verlaufe dieser Mitteilung zurückkommen, dass wir dieses Vorgängers auf dem Grenzgebiete von Flammenreaktionen und Bandenspektroskopie hier eingangs besonders gedenken wollen[2]).

Wir betrachten zunächst die Wasserstoffflamme, so wie sie von einem Bunsenbrenner geliefert und schon vor langer Zeit hinsichtlich der Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Entzündung von W. Michelson[3]) untersucht worden ist.

II. Das Radikal Hydroxyl.

Im Spektrum der Wasserstoffflamme, die mit Sauerstoff oder Luft gespeist wird, zeigt sich in den Reaktionszonen, in welchen die Wasserbildung erfolgt — Innenkegel und Aussenkegel genannt — ein Bandensystem, das im Ultraviolett gelegen ist, als das System der Wasserdampfbanden bezeichnet wird und z. B. in dem Atlas von J. N. Eder und E. Valenta abgebildet ist. Jedes solche Banden-

[1]) A. Reis, Z. physikal. Chem. 88, 513. 1914. [2]) In allerletzter Zeit hat Mecke auf den Gegenstand besonders im Zusammenhang mit dem Swanspektrum hingewiesen (Naturwiss. 16, 521. 1928). Unsere eigene erste Mitteilung über den Gegenstand findet sich in den Sitzber. Preuss. Akad. Wiss., 1. März 1928. [3]) W. Michelson, Ann. Phys. N. F. 37, 1. 1889.

system beruht auf einem charakteristischen Elektronensprung, der unter Absorption von Energie aus einem Anfangszustand zu einem energiereicheren zweiten Zustand und unter Lichtausstrahlung rückwärts zum ersten Zustande führt. Das System der sogenannten Wasserdampfbanden hat zum Kennzeichen einen Elektronensprung bei der Wellenlänge 3064 Å entsprechend 92·8 kcal[1]). Der Träger dieses Bandensystems oder, anders gesagt, das Molekül, welches durch die Zufuhr von 92·8 kcal den Elektronensprung erfährt, ist das freie Radilkal Hydroxyl. Der Nachweis ist schrittweise durch zahlreiche Arbeiten erbracht worden. Auf der einen Seite haben Liveing und Dewar[2]), ferner L. Grebe und O. Holtz[3]) und neuerdings William W. Watson[4]) dargetan, dass kein drittes Element ausser Sauerstoff und Wasserstoff am Bandenträger beteiligt ist, und dass weder Sauerstoff noch Wasserstoff allein den Bandenträger ausmachen. Auf der anderen Seite hat sich aus zahlreichen bandenspektroskopischen Untersuchungen die Klasse der Hydridspektren herausgeschält[5]) und die Zugehörigkeit des Systems der Wasserdampfbanden zu dieser Klasse ergeben. Alle diese Hydridspektren sind dadurch gekennzeichnet, dass sie einen zweiatomigen Bandenträger haben, welcher aus einem Wasserstoffatom und einem anderen Atom besteht. Die Rechnungen von William W. Watson (loc. cit.) zeigen besonders deutlich, dass das Trägheitsmoment des Bandenträgers und der Abstand der Atome in seinem Molekül notwendig auf die Konstitution OH führen. Die ausgezeichnete Eingliederung in die Reihe der Spektren der Stoffe CH, NH, OH, FH (Mecke, loc. cit.) bildet eine weitere Stütze.

Es kann der Zweifel bestehen, ob die Hydroxylgruppe im geladenen oder im ungeladenen Zustande als Bandenträger wirkt. Aber zwischen diesen beiden Möglichkeiten entscheidet nach einer von Mecke[6]) entdeckten Gesetzmässigkeit das Auftreten von Elektronendubletts in dem in Rede stehenden Spektrum. Solche Dubletts treten nur dann auf, wenn die Elektronenzahl des Trägers eine ungerade ist. Da nun

---

[1]) Die reziproke Wellenlänge in Zentimeter multipliziert mit $2{\cdot}8447 \cdot 10^{-3}$ ergibt stets die Energie in kcal. [2]) Liveing und Dewar, Proc. Royal Soc., London **30**, 498 u. 580. 1880. **33**, 274. 1882. Phil. Trans. **129**, 271. 1880. [3]) L. Grebe und O. Holtz, Ann. Phys. **39**, 1243. 1912. [4]) William W. Watson, Astrophysic. Journ. **60**, 145. 1924. [5]) Vgl. Mecke, Z. Physik **42**, 390. 1927 und die beiden zusammenfassenden Berichte desselben Autors in Physikal. Ztschr. **26**, 217. 1925, sowie Physikal. Ztschr. **28**, 479. 1927, die eine vollständige Literaturübersicht bieten. [6]) Mecke, loc. cit. und Z. Physik **28**, 274. 1924.

die Elektronenzahl des Sauerstoffatoms geradzahlig ist und das Wasserstoffatom nur ein Elektron besitzt, so kommt der Gruppe OH im ungeladenen Zustande die erforderliche Ungeradzahligkeit zu, während die Aufnahme oder der Verlust einer negativen Ladung ihre Elektronenzahl geradzahlig machen würde.

Das Hydroxylspektrum ist bei gewöhnlicher Temperatur in Absorption nicht erhalten worden. Ein Gemenge von Sauerstoff, Wasserstoff und Wasserdampf ist bei gewöhnlicher und schwach erhöhter Temperatur in der Nähe von 3064 Å durchsichtig, da diese Bestandteile selbst durchsichtig sind und das Spaltprodukt Hydroxyl in der Kälte nicht haltbar ist. Die Bande ist aber in Absorption bei höherer Temperatur erhalten worden, und zwar zuerst von HULTHÈN und ZUMSTEIN[1]) und später unter durchsichtigeren Bedingungen von K. F. BONHOEFFER[2]), der Wasserdampf bei 1250° C durchleuchtete. Offenbar tritt bei dieser hohen Temperatur eine so merkliche Spaltung des Wasserdampfes nach der Gleichung

$$H_2O \rightleftarrows H + OH \quad \text{bzw.} \quad 2\,H_2O \rightleftarrows H_2 + 2\,OH \tag{1}$$

als thermischer Vorgang ein, dass das entstehende Hydroxyl die zur Wahrnehmung durch Lichtabsorption erforderliche Dichte erreicht. Weitere Versuche von K. F. BONHOEFFER und REICHARDT[3]) haben ergeben, dass die Absorption durch passende Mengen überschüssigen Sauerstoffs bei konstanter Temperatur verstärkt und durch solche überschüssigen Wasserstoffs zurückgedrängt wird. Dies entspricht den Forderungen der Massenwirkung, wenn man die Gleichgewichtsbeziehung (1) im Zusammenhang mit den beiden wohlbekannten Gleichgewichten

$$H_2 \rightleftarrows H + H \tag{2}$$

und

$$2\,H_2 + O_2 \rightleftarrows 2\,H_2O \tag{3}$$

betrachtet.

Es ist noch darauf hinzuweisen, dass die mitgeteilten Tatsachen auch über die beiden Energieniveaus Auskunft geben, die durch den Elektronensprung bei 3064 Å verbunden werden. Offenbar handelt es sich um den Grundzustand und den ersten Anregungszustand und nicht etwa um den ersten Anregungszustand und ein höheres Anregungsniveau. Denn wenn das letztere der Fall wäre, so würde die

---

1) HULTHÈN und ZUMSTEIN, Physical Review 28, 13. 1926. 2) K. F. BONHOEFFER, Z. physikal. Chem. 131, 363. 1928. Anm. am Schlusse. 3) In Zeitschrift für Elektrochemie im Drucke. Vortrag Bunsengesellschaft 1928.

Energiedifferenz vom Grundzustande des Hydroxyls zum oberen Energieniveau mehr als 92·8 kcal betragen und die Emission nur in heisseren Flammen zu beobachten sein. Auch wäre dann bei 1250° C nur ein bescheidener Bruchteil der Hydroxyle in dem Anregungszustande, in dem dieselben die Wellenlänge 3064 Å absorbieren können, und eine Spaltung des Wassers nach Gleichung (1) in übermässigem Umfange notwendig, um die Erscheinungen zu verstehen.

III. Bildungsenergie des Hydroxyls aus den Atomen und des Wasserdampfes und Hydroperoxyddampfes aus Hydroxyl.

Die ungefähre Bildungsenergie des Radikals OH aus den Atomen und die Wärmetönung seiner Vereinigung mit einem Wasserstoffatom zu einem Wasserstoffmolekül ergibt sich, bezogen auf die grammolekulare Menge für den absoluten Nullpunkt aus folgenden Überlegungen. Es ist

$$\begin{aligned} H_2 + {}^1/_2 O_2 &= H_2O + 57 \text{ kcal} \\ 2H &= H_2 + 100 \text{ kcal} \\ O &= {}^1/_2 O_2 + 81 \text{ kcal} \\ \hline O + 2H &= H_2O + 238 \text{ kcal.} \end{aligned}$$

Die diesen Gleichungen zugrunde liegenden Werte

$$\begin{aligned} O + O &= O_2 + 162 \text{ kcal} \\ H + H &= H_2 + 100 \text{ kcal} \end{aligned}$$

sind von H. Sponer bzw. R. T. Birge[1]) übernommen, auf deren Darstellung für die Begründung verwiesen sei. Der Mittelwert beträgt für die Bindung eines der beiden Wasserstoffatome an das Sauerstoffatom im Wasserdampf 119 kcal. Dieser Wert gibt den ersten Anhalt für die Wärmetönung der Reaktion. Doch bedarf es zum Abreissen des ersten Wasserstoffatoms vermutlich einer geringeren Energie als zum Abreissen des zweiten. Dies wird durch die Beobachtung Senftlebens und Rehrens[2]) wahrscheinlich, die Wasserdampf in H und OH durch Quecksilberatome spalten konnten, die mit der Wellenlänge 2536 Å, also mit der Energie von 112 kcal, angeregt waren. Freilich ist nicht ausgemacht, dass das Quecksilber chemisch unbeteiligt ist. Es könnte aus angeregtem Quecksilber und Wasserdampf wohl auch Quecksilberhydrür und Hydroxyl durch Umsatz entstehen und der Wasserstoff,

[1]) H. Sponer, Ergebn. d. exakt. Naturwiss. **6**, 75. 1927. Verlag J. Springer und R. T. Birge, Proc. Nat. Amer. Acad. **14**, 12. 1928. [2]) Senftleben und Rehren, Z. Physik **37**, 529. 1926.

der experimentell als Endprodukt erscheint, könnte ein sekundäres Erzeugnis sein. Indessen wollen wir diese Möglichkeit vorerst nicht verfolgen und den Standpunkt von SENFTLEBEN und REHREN annehmen, nach denen H_2O direkt in OH und H zerlegt wird. Es ist dann möglich, dass die Energie, deren es zur Abreissung des ersten Wasserstoffatoms aus dem Wasserstoffmolekül bedarf, bezogen auf das Grammolekül und den absoluten Nullpunkt, beliebig kleiner oder auch ein wenig grösser als 112 kcal ist. Die zweite Möglichkeit stammt daher, dass der Versuch nicht bei 0° abs. sondern bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführt wird und die thermische Energie deshalb mit ins Spiel kommen kann. Nach dem derzeitigen Stand unserer Kenntnis über das Gleichgewicht

$$H_2 + 2OH \rightleftarrows 2H_2O \qquad (4)$$

erscheint in der Tat glaublich, dass der erforderliche Energieaufwand für die Absprengung des ersten Wasserstoffatoms vom Wasser etwas über 112 kcal hinausgeht, und zwar um 3 bis 4 kcal. Wir wollen hier rund 115 kcal dafür setzen. Dies ist der Wert, zu dem K. F. BONHOEFFER und H. REICHARDT durch weitere optische Untersuchung des Gleichgewichts (4) gelangt sind. Es bleiben dann für die Bildungsenergie des Hydroxyls aus dem Sauerstoffatom und dem Wasserstoffatom 238 — 115 = 123 kcal übrig. Diese Zahl lässt sich nach den grundlegenden Überlegungen von J. FRANCK[1]) auf bandenspektroskopischem Wege kontrollieren, wenn man die Bandenkonvergenzstelle des Hydroxyls und die Anregungszustände des Sauerstoffatoms kennt. Leider ist die Bandenkonvergenzstelle nur durch eine starke Extrapolation zu erreichen, und die Anregungszustände des Sauerstoffatoms sind noch nicht ausreichend vollständig bekannt. Immerhin lässt sich mit den vorhandenen Daten die Kontrolle vornehmen, die nicht unbefriedigend ausfällt. Nach BIRGE und SPONER[2]) errechnet man für den Energieunterschied der Bandenkonvergenzstelle gegenüber der Elektronensprungstelle bei 3064 Å den Wert 70·6 kcal. Die Anregungsenergie des Moleküls (92·8 kcal) vermehrt um diese 70·6 kcal, d. h. 163·4 kcal, stellt den Energieaufwand dar, mit welchem aus einem OH im Grundzustand ein normales und ein angeregtes Atom gewonnen werden. Damit ergibt sich gleichzeitig, dass das angeregte Spaltstück

[1]) J. FRANCK, Trans. Faraday Soc. **21**, Teil 2. 1925. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 61, 445. 1928. [2]) BIRGE und SPONER, Physical Review, N. S. 28. 1926. BIRGE, Bull. Nat. Research Council **11**, Part 3, Number 57 (Dezember 1926), woselbst besonders S. 246 und 247, die Figur S. 132 und die Tabelle S. 230ff. zu beachten sind.

nur das Sauerstoffatom und nicht das Wasserstoffatom sein kann, weil das Wasserstoffatom zur ersten Anregung 265 kcal, also viel mehr Energie braucht, als zur Spaltung des *OH* und Anregung des einen Spaltstückes benötigt wird. Beim Sauerstoffatom glaubten BIRGE und SPONER (loc. cit.) nur zwei vom tiefsten Energieniveau verschiedene Stufen vorhanden, die niedrig genug liegen, um in Betracht zu kommen. Diese damals bekannten Stufen bildeten mit dem tiefsten Energieniveau das Triplett des Grundzustandes, welches so wenig aufgespalten ist, dass die Energieunterschiede für unsere Wärmeüberlegungen keiner Berücksichtigung bedürfen. Inzwischen hat L. A. SOMMER[1]) auf andere Anregungszustände des Sauerstoffatoms hingewiesen, unter denen insbesondere der Zustand $^1D_2$ für uns von Interesse ist. Sein Übergang in den Grundzutand ^3P ist inzwischen von KAPLAN[2]) bei der Wellenlänge 6654·8 Å beobachtet worden. Dieser Wellenlänge entspricht die Energie von 42·7 kcal. Nehmen wir an, dass bei der Aufspaltung des Hydroxyls an der Bandenkonvergenzstelle ein normales Wasserstoffatom und ein Sauerstoffatom von dieser Anregungsenergie entsteht, so ergibt sich für die Aufspaltung des Hydroxyls in zwei unangeregte Atome der Wert 163·4 — 42·7 = 121 kcal, welcher nur um 2 kcal von dem erwarteten Werte (238 — 115 = 123 kcal) abweicht. Es entspricht also der derzeitigen Lage unserer Kenntnisse und ist schwerlich erheblich ungenau, wenn wir für die Bildungsenergie des Hydroxyls aus den Atomen

$$O + H = OH + 123 \text{ kcal} \tag{5}$$

einsetzen. Damit folgt für eine weiterhin sehr wichtige Umsetzung

$$H_2 + OH = H_2O + H + 15 \text{ kcal} \tag{6}$$

die in die Umsatzgleichung (6) aufgenommene Wärmetönung von 15 kcal (bezogen auf den absoluten Nullpunkt).

Zur Vervollständigung betrachten wir das Verhältnis des Hydroxyls zum Hydroperoxyd, welches als ein Dihydroxyl aufgefasst werden kann, das mit Hydroxyl nach der Gleichung

$$H_2O_2 \rightleftarrows 2OH \tag{7}$$

im Gleichgewicht steht. Setzen wir mit v. WARTENBERG und SIEG[3]) die Bildungswärme des dampfförmigen Peroxyds aus molekularem Sauerstoff und Wasserstoff zu 38 kcal, so folgt (mit den früheren Zahlen

---

[1]) Naturwiss. **16**, 219. 1928. [2]) KAPLAN, Physical Review **31**, 1127. 1928.
[3]) H. v. WARTENBERG und B. SIEG, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **53**, 2192. 1920.

für die Spaltwärme des Sauerstoffmoleküls und des Wasserstoffmoleküls) für seine Bildungswärme aus den Atomen $162 + 100 + 38 = 300$ kcal und damit für die Bildung des Hydroperoxyds aus zwei Hydroxylen die Wärmeentwicklung von 54 kcal. Daraus folgt weiter, dass Hydroperoxyddampf im thermodynamischen Gleichgewicht bei 0·01 Atm. Teildruck schon in der Nähe von 1000° C praktisch vollständig gespalten sein wird. Diese Überlegung veranlasst schliesslich noch zwei Umsetzungsgleichungen anzuschreiben, von denen die erste (8) einen Vorgang darstellt, der bei gewöhnlicher Temperatur nachgewiesen ist

$$2H + O_2 = H_2O_2 + 138 \text{ kcal}, \tag{8}$$

während der zweite (9) im Dissoziationsgebiet des Hydroperoxyds den Gesamtvorgang und vielleicht bei gewöhnlicher Temperatur den Primärvorgang abgeben wird.

$$2H + O_2 = 2OH + 84 \text{ kcal}. \tag{9}$$

IV. Benutzung des Hydroxyls zur Deutung der Flammenerscheinungen.

Es scheint uns näher gelegen, für die Deutung des Verbrennungsmechanismus die Stoffe heranzuziehen, die sich durch ihr Spektrum als Bestandteile der Flamme verraten, als diejenigen, die durch schnelle Abkühlung von Flammen auf gewöhnliche Temperatur in kleinen Mengen erhalten werden können. Denn die letzteren können Nebenerzeugnisse sein, die wesentlich auf dem Abkühlungswege entstanden sind. Dementsprechend betrachten wir nicht das Hydroperoxyd, sondern das Radikal Hydroxyl als die entscheidende Zwischenstufe im Verbrennungsvorgange des Wasserstoffs mit dem Sauerstoff.

Auf Grund dieser Vorstellung bietet sich ein sehr einfaches und darum bestechendes Bild eines Verbrennungsvorganges, der Knallgas in Wasserdampf verwandelt. Wir verbinden dazu nur die Gleichungen (6) und (9). Der Anschaulichkeit wegen schreiben wir beide noch einmal an, indem wir die erstere verdoppeln

$$\begin{array}{l} 2H_2 + 2OH = 2H_2O + 2H + 30 \text{ kcal} \\ 2H + \quad O_2 = 2OH \quad + 84 \text{ kcal} \\ \hline 2H_2 + \quad O_2 = 2H_2O + 2 \cdot 57 \text{ kcal}. \end{array}$$

Wir haben damit eine Wasserstoffatom-Hydroxylkette gewonnen, die mit Hilfe von zwei Wasserstoffatomen und zwei Hydroxylen bei ungestörtem Verlauf beliebige Mengen molekularen Wasserstoffs und

Sauerstoffs in Wasserdampf verwandelt[1]). Dabei verschwinden in der Zeiteinheit gleichviel H-Atome durch (9), wie durch (6) entstehen. Diese reaktionskinetische Bedingung wird durch entsprechende Einstellung der H- und OH-Konzentration erreicht. Dass die absolute Geschwindigkeit beider Reaktionen genügt, um in der dünnen Explosionszone einer Wasserstoffflamme praktisch vollständige Verbrennung herbeizuführen, ist freilich Hypothese. Beobachtungen bei gewöhnlicher Temperatur sind dafür nicht ins Feld zu führen. Ja wir entbehren überhaupt einer sicheren Kenntnis der Reaktion (6) bei gewöhnlicher Temperatur. Aber sie gehört nach ihrem Typus zu denen, die bei passender Temperatur am leichtesten und glattesten vor sich gehen und ihre beiden Ausgangsstoffe H_2 und OH haben ein so grosses Grundschwingungsquant (H_2 : 12·11 kcal und OH : 10·16 kcal), dass ein sehr schneller Ablauf in der Flamme und ein träger Ablauf bei gewöhnlicher Temperatur von der Notwendigkeit der Aufnahme eines Schwingungsquants sich herschreiben können.

Indessen wird die angenommene Kette in keinem Fall ungestört sein, und zwar wegen der Reaktion

$$OH + H = H_2O + 115\,\text{kcal}. \qquad (10)$$

Diese Störungsreaktion ist ebenso glaubhaft wie die Kette selbst. Denn sie liefert in Verbindung mit der Gleichung (6) die Gleichung (4)

$$H_2 + OH = H_2O + H \qquad (6)$$

$$H + OH = H_2O \qquad (10)$$

$$H_2 + 2OH = 2\,H_2O \qquad (4)$$

---

[1]) Diese Kettenvorstellung gibt Anlass zu dem Hinweis auf den älteren Vorschlag von Marshall und Taylor (J. physic. Chem. **30**, 44. 1926), die folgenden Mechanismus annehmen

$$O_2 + H = O_2H$$
$$O_2H + H_2 = O_2H_2 + H.$$

Über eine Verbindung O_2H besitzen wir im Gasraum keine anderweitige Kenntnis. Ihr Auftreten in wässriger Lösung erörtert Calvert (Z. physikal. Chem. **38**, 513. 1901) in einer unter Bredigs Leitung ausgeführten Arbeit. Die Bildung von Hydroperoxyd aus O_2 und H-Atomen haben Böhm und Bonhoeffer (Z. Elektrochem. **31**, 521. 1925) aufgefunden. Die Bildung derselben Verbindung aus O_2 und H_2 bei gewöhnlicher Temperatur in Gegenwart von Quecksilberdampf bei Belichtung mit dem Lichte der Wellenlänge 2537 Å hat Marshall (J. physic. Chem. **30**, 1078. 1926) untersucht und eine Ausbeute an H_2O_2 bezogen auf die absorbierten Lichtquanten gefunden, wie sie durch kurze Ketten nach obigem Schema erklärt wird.

an deren Bestehen wegen des erwiesenen Gleichgewichts der Hydroxyle mit Wasserstoffmolekülen und Wasserdampf nicht zu zweifeln ist.

Die Länge der angenommenen Kette wird offenbar davon abhängen, in welchem Verhältnis die Geschwindigkeiten der Reaktionen (10) und (9) stehen, und dieses Verhältnis ist schwer abzuschätzen. Aber jedenfalls bedarf es zur Einleitung und zum Fortgang der Wasserbildung eines „Primärvorganges", der H-Atome aus H_2-Molekülen oder OH-Moleküle aus O_2 und H_2 liefert. Diese „Primärreaktion" muss die Wirkung der Störungsreaktion auf die Kette ausgleichen. Je kurzgliedriger die Kette wegen der Störungsreaktion ausfällt, um so schneller und glatter muss die „Primärreaktion" verlaufen. Es erscheint uns sehr gewagt anzunehmen, dass die Geschwindigkeit von (9) diejenige von (10) weit genug überholt, um die angenommenen Ketten sehr lang zu machen. Sind sie das aber nicht, so kommt die Betrachtung des „Primärvorganges" im wesentlichen darauf hinaus, wie er beschaffen sein muss, um einen grossen Teil des Sauerstoffs und des Wasserstoffs im Frischgase beim Durchgang durch die dünne Explosionsflamme in Hydroxyl bzw. des Wasserstoffs in H-Atome überzuführen.

Wir beschränken die Betrachtung der möglichen „Primärvorgänge" zunächst auf solche, die bei der Temperatur relativ kalter (in der Nähe der Explosionsgrenzen brennender) Wasserstoffluftflammen freiwillig rasch genug verlaufen. Rechnerische Behandlung des Gegenstandes, von deren Wiedergabe wir absehen, zeigt, dass die Spaltung von H_2 in Atome nicht in Betracht kommt, weil sie zu träge verläuft. Selbst bei Zuhilfenahme der anmerkungsweise erwähnten Ketten von Marshall und Taylor verbleiben Schwierigkeiten. Der massgebliche Primärvorgang kann nicht den hohen Wärmebedarf der Spaltung des Wasserstoffs in Atome von 100 kcal haben, wenn er in freiwilligem Ablauf bei der Temperatur kalter Flammen schnell genug vor sich gehen soll. Wir richten deshalb die Betrachtung im Folgeabschnitt auf Vorgänge, die eine ausreichend schnelle Hydroxylbildung durch freiwilligen Verlauf bei der Temperatur kalter Flammen versprechen.

V. Mögliche Wege der freiwillig verlaufenden Hydroxylbildung.

Wir wollen mögliche Wege für die Entstehung von Hydroxylen betrachten. Die einfachste Vorstellungsweise ist sicherlich durch die Gleichung gegeben

$$O_2 + H_2 = 2OH - 16 \text{ kcal.} \tag{11}$$

Der endotherme Verlauf macht diese Gleichung beim ersten Anblick sehr bestechend. Denn das Unvermögen des elementaren Sauerstoffs, mit dem elementaren Wasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur Wasser zu bilden, und die ausgesprochene Fähigkeit des Knallgases, bei hoher Temperatur zu explodieren, lassen sich am einfachsten vereinigen, wenn in der Folge von Teilvorgängen, die den Reaktionsmechanismus zusammensetzen, der erste endotherm und darum bei niedriger Temperatur selten ist.

Leider ist eine Prüfung an Messungen der isotherm verlaufenden Wasserbildung aus Knallgas nicht durchführbar, da geeignete Daten fehlen. Unterhalb 500° C misst man nur die Wasserbildung an der Gefässwand, oberhalb 500° C lagert sich die Reaktion im freien Gasraum über die Wandreaktion und führt gegen 600° C zur Explosion. Bei diesem Sachverhalt haben wir versucht, den Vorgang der Explosion selber für eine Rechnung zu benutzen, die erkennen lässt, ob ein endothermer Vorgang von ähnlichem Wärmebedarf für den Explosionsvorgang bestimmend ist. Wenn die Explosionsflamme gegen das Knallgasgemisch mit einer Geschwindigkeit (Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Entzündung) von a cm/sek fortschreitet und die Dicke der Reaktionszone b cm beträgt, so verläuft der Umsatz in der Zeit

$$t = \frac{b}{a} \cdot \frac{T_v}{T}. \tag{12}$$

Der Faktor $\frac{T_v}{T}$ stellt das Verhältnis zwischen der Temperatur des Frischgases (T_v) und der Flammentemperatur (T) beide in absoluter Zählung dar. Er tritt in die Formel ein, weil wir die Fortpflanzungsgeschwindigkeit im kalten Frischgas messen, die Gase in der Flamme aber wegen deren hoher Temperatur ein im Verhältnis $\frac{T}{T_v}$ vergrössertes Volumen haben. Die Abschätzung der Dicke b ist mit Unsicherheit behaftet. Man beurteilt sie nach der Leuchterscheinung, die aber kaum mehr als eine obere Grenze im ungefähren Betrage von 0·1 cm liefert. Der wahre Wert kann erheblich kleiner und fallweise verschieden sein. Die Zeit t, für die experimentell etwa 10^{-3} sec gefunden wird, darf näherungsweise für die Frist gelten, in welcher sich die im Frischgas vorhandenen Ausgangsstoffe zu den im Rauchgas analytisch feststellbaren Endprodukten bei der Flammentemperatur umsetzen.

Wir machen nun drei Annahmen. Die erste geht dahin, dass der Vorgang in der dünnen Explosionszone als isotherm betrachtet werden kann. Die zweite ist, dass die Temperatur, bei der er abläuft, sich aus der bekannten Bildungswärme des Wasserdampfes aus elementarem Sauerstoff und Wasserstoff und den spezifischen Wärmen aller anwesenden Gasbestandteile richtig berechnet. Die dritte Annahme geht dahin, dass die wirklich gemessene Reaktionsgeschwindigkeit diejenige der ersten Wechselwirkung von Wasserstoff- und Sauerstoffmolekülen ist, wobei es wegen des irreversiblen Reaktionsverlaufs nicht darauf ankommt, welche Reaktionsprodukte aus dieser Wechselwirkung hervorgehen.

Wir setzen nun für die Wahrscheinlichkeit, dass ein Molekül gewöhnlichen Sauerstoffs mit einem Molekül Wasserstoff beim Zusammenstoss reagiert, also für den Ausbeutefaktor der Stösse zwischen den Molekülen von Wasserstoff und Sauerstoff $f_T \cdot c \cdot e^{-\frac{Q}{RT}}$. Q ist die Aktivierungswärme, die gleich oder grösser als die Wärmetönung des massgeblichen endothermen Teilvorganges sein mag; c ist ein temperaturunabhängiger (sterischer), $f_{(T)}$ ein temperaturabhängiger (mit den Freiheitsgraden des Systems verknüpfter) Faktor. Bei einer Reaktion zwischen zwei einfachen zweiatomigen Molekülen, wie wir sie hier betrachten, macht diese Temperaturabhängigkeit für die berechnete Aktivierungswärme so wenig aus, dass $f_T \cdot c$ als temperaturunabhängig behandelt werden darf[1]). Wir nennen die Anzahl der Moleküle Sauerstoff im Kubikzentimeter N_{O_2} und die entsprechende Anzahl der Wasserstoffmoleküle N_{H_2}. Schliesslich soll die Zahl Z_T die Anzahl der Stösse angeben, bei denen ein Sauerstoffmolekül in der Sekunde bei der Temperatur T auf ein Wasserstoffmolekül in dem Falle trifft, dass ein einziges Wasserstoffmolekül im Kubikzentimeter vorhanden ist. Bei Anwesenheit von N_{H_2}-Molekülen H_2 im Kubikzentimeter trifft also ein Sauerstoffmolekül auf Wasserstoffmoleküle in der Sekunde mit der Häufigkeit $N_{H_2} Z_T$. Jetzt berechnen wir den Wert Z_T aus einer bekannten Formel der kinetischen Gastheorie für die Stösse in gemischten Gasen

$$Z_T = \pi \sigma^2 \sqrt{\frac{8}{\pi} RT\left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}\right)}. \tag{13}$$

Hier bedeutet σ die Summe der Radien von O_2 und H_2, für welche wir die üblichen aus der inneren Reibung nach CHAPMAN hergenom-

[1]) C. N. HINSHELWOOD, Reaktionskinetik. Leipzig 1928. S. 89.

menen Werte, nämlich $1{\cdot}45 \cdot 10^{-8}$ und $1{\cdot}15 \cdot 10^{-8}$ cm setzen. M_1 und M_2 sind die Molekulargewichte, also 32 und 2. Damit folgt

$$Z_T = 2{\cdot}25 \cdot 10^{-11} T^{1/2}. \tag{13a}$$

Für die isotherme Geschwindigkeit des irreversiblen Vorganges bei konstantem Volumen ergibt sich dann

$$\left.\begin{aligned} -\frac{dN_{O_2}}{dt} &= N_{O_2} \cdot N_{H_2} \cdot Z_T \cdot f_T \cdot c \cdot e^{-\frac{Q}{RT}} \\ &= N_{O_2} \cdot N_{H_2} \cdot 2{\cdot}25 \cdot 10^{-11} T^{1/2} \cdot f_T \cdot c \cdot e^{-\frac{Q}{RT}}. \end{aligned}\right\} \tag{14}$$

Der Ansatz gilt für konstantes Volumen. In den Flammen, die bei konstantem Druck brennen, bedarf es eines Zusatzgliedes, welches Wegscheider behandelt hat. Bezeichnet nämlich V das Volumen eines Kubikzentimeters der ursprünglichen Gasmischung zu der Zeit t, zu welcher wegen der Volumenverminderung bei der unter konstantem Druck fortschreitenden Wasserbildung dieselbe Gasmasse nicht mehr 1 cm³, sondern einen etwas kleineren Raum einnimmt, so ist $\frac{1}{V}$ auf der rechten Seite der Gleichung hinzuzufügen. Dieselbe lautet dann

$$-\frac{dN_{O_2}}{dt} = N_{O_2} \cdot N_{H_2} \cdot 2{\cdot}25 \cdot 10^{-11} \sqrt{T} \cdot e^{-\frac{Q}{RT}} \cdot f_T \cdot c \cdot \frac{1}{V}. \tag{15}$$

Bezeichnen wir nun mit x die Anzahl der Moleküle des Sauerstoffs, die sich zur Zeit t umgesetzt haben, so geht V über in

$$V = 1 - \frac{x}{N^0}. \tag{16}$$

Hier ist N^0 die Zahl aller Moleküle im Kubikzentimeter. Führen wir diesen Ausdruck (16) in (15) ein, so ergibt sich mit Benutzung der Zeichen $N^0_{O_2}$ und $N^0_{H_2}$ für die Molekülzahlen zur Zeit Null bei passender Umstellung

$$\left.\begin{aligned} \int + \frac{dx}{(N^0_{O_2} - x)(0{\cdot}5\, N^0_{H_2} - x)} - \int \frac{x}{N^0} \frac{dx}{(N^0_{O_2} - x)(0{\cdot}5\, N^0_{H_2} - x)} \\ = 2 \cdot 2{\cdot}25 \cdot 10^{-11} \cdot T^{1/2} \cdot e^{-\frac{Q}{RT}} \cdot f_T \cdot c \int dt. \end{aligned}\right\} \tag{17}$$

Es lässt sich nun leicht erkennen, dass das zweite Integral für Wasserstoffluftmischung im Höchstfalle 7% vom ersten ausmacht. Dieser Höchstfall ist gegeben, wenn wir das theoretische Gemisch aus Luft und Wasserstoff benutzen und vollständige Verbrennung annehmen, so dass der gesamte Wasserstoff und Sauerstoff verschwindet. Bei jedem Überschuss von Luft oder von Wasserstoff wird $\frac{x}{N^0}$

kleiner und der Wert des zweiten Integrals vernachlässigungsfähig. Wir wollen nur Flammen betrachten, die Überschüsse, sei es an Luft, sei es an Wasserstoff, aufweisen und begnügen uns darum mit dem ersten Integral, dessen Auswertung liefert

$$\left.\begin{aligned} &\frac{2{\cdot}302}{N^0_{O_2} - 0{\cdot}5\,N^0_{H_2}} \log^{10} \frac{(N^0_{O_2} - x)\,\frac{1}{2}\cdot N^0_{H_2}}{(0{\cdot}5\,N^0_{H_2} - x)\,N^0_{O_2}} \\ &= 4{\cdot}5 \cdot 10^{-11} \cdot 10^{-\frac{Q}{4\cdot57\,T}} \cdot T^{1/2} \cdot f_{(T)} \cdot c \cdot t. \end{aligned}\right\} \qquad (18)$$

Wir setzen schliesslich statt der benutzten Moleküle im Kubikzentimeter die Volumprozente, die wir durch die Zeichen O_2 für Sauerstoff und H_2 für Wasserstoff kennzeichnen, und erkennen durch elementare Überlegung, dass auf der rechten Seite der Gleichung der Multiplikator

$$\frac{2{\cdot}77 \cdot 10^{19} \cdot 2{\cdot}73}{T} = \frac{7{\cdot}57 \cdot 10^{19}}{T}$$

hinzutritt. Damit ergibt sich die Formel

$$\left.\begin{aligned} &\frac{2{\cdot}302}{O_2 - 0{\cdot}5\,H_2} \log^{10} \frac{(O_2 - x)\,0{\cdot}5 \cdot H_2}{(0{\cdot}5\,H_2 - x) \cdot O_2} \\ &= 3{\cdot}33 \cdot 10^9 \cdot T^{-\frac{1}{2}} \cdot 10^{-\frac{Q}{4\cdot57\,T}} \cdot f_{(T)} \cdot c \cdot t. \end{aligned}\right| \qquad (19)$$

Führen wir nun den Ausdruck (12) ein, indem wir für das Frischgas, auf dessen genaue Temperatur nichts ankommt, $T_v = 273$ annehmen, so folgt

$$\left.\begin{aligned} &\frac{2{\cdot}302}{O_2 - 0{\cdot}5\,H_2} \log^{10} \frac{(O_2 - x)\,0{\cdot}5 \cdot H_2}{(0{\cdot}5\,H_2 - x) \cdot O_2} \\ &= 9{\cdot}1 \cdot 10^{11} \cdot T^{-1\cdot5} \cdot 10^{-\frac{Q}{4\cdot57\,T}} \cdot f_{(T)} \cdot c \cdot \frac{b}{a}. \end{aligned}\right| \qquad (20)$$

Betrachten wir nun zwei Flammen von Wasserstoffluftgemischen, deren Verbrennungstemperaturen T nicht zu weit auseinander liegen, so dürfen wir zur Berechnung von Q die Grösse $f_T \cdot c$ für beide gleichsetzen. Dasselbe wollen wir hinsichtlich der Flammendicke b tun, da das Auge keinen Unterschied wahrnimmt. Dadurch vereinfacht sich, indem wir den für die eine Flamme gültigen Ausdruck durch den für die zweite gültigen dividieren, die rechte Seite zu

$$\left(\frac{T'}{T''}\right)^{-1\cdot5} \cdot 10^{-\frac{Q}{4\cdot57}\left(\frac{1}{T'} - \frac{1}{T''}\right)} \cdot \frac{a_{II}}{a_I}.$$

Was aber die linke Seite anlangt, so ergibt sich eine besondere Vereinfachung daraus, dass wir x in beiden Fällen als denselben dem

Werte 1 sehr nahe kommenden Bruchteil von O_2 bzw. H_2 betrachten, je nachdem H_2 oder O_2 im Überschuss zugegen ist. Wir nehmen also an, dass die Verbrennung in beiden Fällen nahezu vollständig ist, und dass der unverbrannte Anteil des praktisch verschwindenden Gases denselben winzigen Bruchteil von dessen ursprünglicher Menge ausmacht. Dies entspricht den Verhältnissen bei solchen Gemischen, die einen erheblichen Überschuss der einen Komponente enthalten. Ist dieser Fall gegeben, so wird auf der linken Seite der Gleichung (20) der Quotient aus den $\log^{10}$-Ausdrücken $= 1$ und die Gleichung nimmt die Form an

$$\frac{O_2'' - 0{\cdot}5\,H_2''}{O_2' - 0{\cdot}5\,H_2'} = \left(\frac{T'}{T''}\right)^{-1{\cdot}5} \cdot 10^{-\frac{Q}{4{\cdot}75}\left(\frac{1}{T'} - \frac{1}{T''}\right)} \cdot \frac{a_{\mathrm{II}}}{a_{\mathrm{I}}}. \tag{21}$$

Mit Hilfe dieses Ausdrucks ist die folgende kleine Tabelle aus den Daten von W. Michelson (loc. cit.) berechnet.

	Zusammensetzung des Knallgases			Verbrennungs-temperatur in Grad Celsius	Fort-pflanzungs-geschwindigk. cm/sec
	H_2 in Proz.	O_2 in Proz.	N_2 in Proz.		
a)	15·34	17·78	66·88	1150	41·5
b)	22·00	16·30	61·70	1724	75·0
c)	52·03	10·07	37·90	1560	244·7
d)	68·46	6·62	24·92	1060	78·2

Verbindung von

a mit c ergibt $Q = 23{\cdot}4$ kcal
a „ b „ $Q = 19{\cdot}0$ „
c „ d „ $Q = 21{\cdot}0$ „
b „ d „ $Q = 19{\cdot}0$ „

Man ersieht aus den Zahlen, dass eine Aktivierungswärme von 16 kcal nicht sehr weit von dem Werte abweicht, den man für Knallgasgemische aus Luft und Wasserstoff bei grossem Überschuss der einen Komponente auf dem gekennzeichneten Rechenwege erhält.

Zugunsten der Rechnung darf auch geltend gemacht werden, dass sie wenigstens qualtiativ, wie man bei näherer Verfolgung leicht erkennt, die grössere Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Entzündung bei derjenigen von zwei gleich heissen Wasserstoffluftflammen liefert, die mit Wasserstoffüberschuss bei einer bestimmten Temperatur T brennt. Erzeugt man dieselbe Flammentemperatur T durch ein Gemisch von Luft und Wasserstoff, bei welchem die Luft im Überschuss

ist, so berechnet sich immer eine niedrigere Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Entzündung. Dies aber ist der Sachverhalt, den MICHELSON experimentell gefunden hat.

Dennoch darf auf das Ergebnis kein übermässiger Wert gelegt werden, weil eine Aktivierungswärme von 16 bis 20 kcal schon bei 400° C nach dem BOLTZMANNschen Satze eine schnelle Wasserbildung in Knallgas von gewöhnlichem Drucke verlangt, von der tatsächlich nichts beoabchtet wird. Man wird dadurch veranlasst, zunächst nach anderen Reaktionswegen zu fragen, die höhere Aktivierungswärmen verlangen. Solche Reaktionswege lassen sich in der Tat angeben. Ein Beispiel stellen wir in (22) dar

$$\left.\begin{array}{ll} \text{a)} & O_2 + H_2 = H_2O + O - 24\,\text{kcal} \\ \text{b)} & O + H_2 = OH + H + 23\,\text{kcal} \\ \text{c)} & H + HO = H_2O + 115\,\text{kcal.} \end{array}\right\} \qquad (22)$$

Das Beispiel eines weiteren Mechanismus mit noch höherer Aktivierungswärme gewinnen wir, wenn wir uns vorstellen, dass der gewöhnliche Sauerstoff überhaupt nicht mit dem Wasserstoff in Reaktion tritt, sondern dass es dazu seiner vorangehenden Umbildung in eine andere bandenspektroskopisch bekannte Sauerstofform bedarf, die wir mit BIRGE (loc. cit.) die A-Form nennen wollen. Unsere Kenntnis von ihr hat von einer Untersuchung HEURLINGERS ihren Ausgang genommen. Dieser A-Sauerstoff[1]), den wir zum Unterschiede von gewöhnlichem Sauerstoff ${}^IO_2$ schreiben wollen, entsteht aus dem gewöhnlichen Sauerstoff durch Absorption der Wellenlänge 7623·3 Å, also durch Verbrauch von 37·257 kcal. Die terrestrischen Sauerstoffbanden, von denen die FRAUENHOFERschen Linien A und B am besten bekannt sind, verdanken diesem Anregungszustande des Sauerstoffmoleküls ihr Auftreten. Mit Hilfe dieser Anregungsstufe des molekularen Sauerstoffs können wir folgendes Reaktionsschema aufstellen:

$$\left.\begin{array}{ll} \text{a)} & O_2 = {}^IO_2 - 37\,\text{kcal} \\ \text{b)} & {}^IO_2 + H_2 = 2\,OH + 21\,\text{kcal} \\ \text{c)} & OH + H_2 = H_2O + H + 15\,\text{kcal} \\ \text{d)} & OH + H = H_2O + 115\,\text{kcal.} \end{array}\right\} \qquad (23)$$

Schliesslich gedenken wir einer wichtigen Überlegung, die FRANCK und JORDAN in ihrem bekannten Buche „Über die Anregung von Quantensprüngen"[2]) vorgetragen haben. Es ist nämlich sehr wohl möglich, dass die Reaktion (11) nicht zwischen den Molekülen im

[1]) HEURLINGER, Diss. 1919. Lund. [2]) Verlag J. Springer 1926, S. 293.

Grundzustande verläuft, sondern die Aufnahme von n_1 Schwingungsquanten seitens des Wasserstoffs und von n_2 Schwingungsquanten seitens des Sauerstoffs voraussetzt, wobei n_1 und n_2 ganze Zahlen (eine derselben eventuell Null) sind.

VI. Rückkehr zu Kettenvorstellungen.

Diese Überlegungen erschöpfen aber den Gegenstand nicht, und zwar vornehmlich darum, weil sie die Voraussetzung einschliessen, dass die Anregungsenergie aus der Wärmebewegung (Translation, Rotation, Schwingung) und nur aus ihr hergenommen wird. Nun lässt sich aber nach den Untersuchungen, die Hinshelwood[1]) einerseits mit Thompson und andererseits mit Gibson veröffentlicht hat, nicht verkennen, dass nach aller Wahrscheinlichkeit die Anregungsenergie zu einem wichtigen Anteile von den Reaktionsprodukten auf die Moleküle des Frischgases übertragen wird. Unter den Möglichkeiten, die sich dadurch eröffnen, kommt wegen der sehr hohen Energie von 115 kcal, welche die Vereinigung von Hydroxyl und Wasserstoffatom zum Wasserdampfmolekül begleitet, nunmehr auch die Spaltung des Wasserstoffmoleküls in Atome in Betracht. Damit werden wir aber zu der Betrachtung über die Wasserstoffatom-Hydroxylkette zurückgeführt, die wir aus (6) und (9) zusammengestellt haben. Die Störungsreaktion (10), welche in diese Kette eingriff, liefert Primärteilchen von H_2O. Stösst ein solches Primärteilchen auf ein Wasserstoffmolekül, so werden, wie wir nun erkennen, neue Wasserstoffatome, und zwar bei einem Stoss deren zwei gebildet werden können. Durch diese Wasserstoffatome aber kommt eine neue Wasserstoffatom-Hydroxylkette in Gang. Der Störungsvorgang wird in diesem Falle unwirksam.

Solche Bildung von energiereichen Stoffen durch Stoss von Primärteilchen ist eine wichtige Möglichkeit beim Verbrennungsvorgang.

Wenn es, wie vorher erwähnt, wegen der hohen Spaltwärme des H_2 unmöglich ist, dass der Wasserstoff beim Durchgang durch die Explosionszone in einem merklichen Umfange auf thermischem Wege in Atome zerfallen könnte, so macht es Unbequemlichkeit, die Umwandlung des gewöhnlichen Sauerstoffs in die A-Form mit ihren 37 kcal Wärmeverbrauch in ausreichendem Umfange in einer dünnen und relativ kalten (etwa 1000° abs.) Flamme unterzubringen. Wird aber die erforderliche Energie von den Primärteilchen des Wasserdampfes geliefert, so entfällt diese Unbequemlichkeit.

[1]) Hinshelwood, Proc. Royal Soc., London **119**, 170, 591. 1928.

VII. Neue Fragestellungen.

Wir unterlassen es, diesen Gegenstand hier weiter zu verfolgen. Er führt auf viele neue experimentelle Fragen, von denen eine Anzahl im hiesigen Institut in Angriff genommen worden sind, die wir kurz kennzeichnen, obgleich die Versuche noch nicht abgeschlossen sind. Da sind zuerst Fragen, die sich an die Möglichkeit knüpfen, dass der A-Sauerstoff bei der Knallgasbildung eine Zwischenrolle spielt. Ist dies der Fall, so sollte die Wasserdampfbildung aus den Elementen durch Anwesenheit eines indifferenten Stoffes im Gasraume begünstigt sein, sofern sichtbares Licht eingestrahlt wird, dessen Energie von dem indifferenten Gasbestandteil durch Absorption aufgenommen und durch Stoss an Sauerstoffmoleküle unter Überführung in die A-Form weitergegeben wird. Es wird versucht, Joddampf in dieser Weise zu verwenden. Ein anderer, in gleicher Richtung gelegener Versuch besteht in der Prüfung, ob glühender Wasserstoff mit kaltem Sauerstoff im freien Gasraum ebenso leicht zündet wie glühender Sauerstoff mit kaltem Wasserstoff. Da beim Wasserstoffmolekül eine niedrig gelegene Anregungsstufe fehlt, während beim Sauerstoffmolekül eine solche im A-Sauerstoff gegeben ist, ist ein Unterschied nicht ausgeschlossen. Eine andere Fragestellung betrifft die Rolle der Wasserstoffatome. Die zuvor anmerkungsweise erwähnten Marshallschen Ketten sind von untergeordnetem Interesse, so lange sie so kurzgliedrig sind, wie sie ihr Entdecker bei gewöhnlicher Temperatur gefunden hat. Aber es lässt sich prüfen, ob sie bei hoher Temperatur etwa eine bedeutend grössere Gliederzahl haben, indem man quecksilberhaltiges Knallgas unterhalb der Entzündungstemperatur, aber in stark vorgeheiztem Zustande mit Quecksilberlicht durchstrahlt und feststellt, ob die Zündung durch diese Belichtung begünstigt wird.

Von bereits abgeschlossenen Versuchen wollen wir die Aufklärung einer Gruppe von Erscheinungen durch Herrn Goldmann erwähnen, die bei der ersten Bekanntschaft zu der Annahme verführt, dass die Wasserbildung aus Knallgas im freien Gasraum, einmal in Gang gesetzt, durch den Stoss der Primärteilchen noch bei Temperaturen schnell fortschreitet, bei denen sie erwiesenermassen dort nicht in Gang kommt. Diese Gruppe von Erscheinungen ist bereits vor langer Zeit gelegentlich aufgefunden und darnach von Coward und Brins-

LEY[1]) eingehend studiert worden. Es handelt sich im wesentlichen darum, dass Wasserstoffluftmischungen in einem weiten und sehr hohen Rohre am unteren Ende auch dann noch entzündet werden können und durch die ganze Rohrlänge aufsteigende Explosionsflammen geben, wenn der Wasserstoffgehalt nur wenig über 4·2% beträgt. Wenn ein solches Gemenge vollständig verbrennte, so würde seine Temperatur gemäss der Verbrennungswärme des Knallgases und den spezifischen Wärmen der Reaktionspartner nur 355° C erreichen. Die Verbrennung ist aber zudem höchst unvollständig gefunden worden. Auf die richtige Auffassung hat zuerst Herr HARTECK bei mündlicher Erörterung hingewiesen. Es verbrennt in der aufsteigenden Flamme nicht dasselbe Gemisch, welches sich im Reaktionsgefäss befindet, sondern ein wasserstoffreicheres. Dies kommt daher, dass von allen am Vorgang beteiligten Gasen der molekulare Wasserstoff durch seine hohe Diffusionsgeschwindigkeit unterschieden ist. Da nun der Wasserstoff in der Flamme verschwindet, so diffundiert er der Flammenzone mit bevorzugter Geschwindigkeit zu. Der aufklärende Vergleichsfall findet sich, wenn man feinste Stäubchen heissen Platins oder Palladiums in eine Knallgasmischung bringt, die an Wasserstoff noch weniger als 4% enthalten kann. Derselbe physikalische Mechanismus bewirkt, dass diese Teilchen im Glühen bleiben, obwohl die totale Verbrennung der Knallgasmischung nur auf Temperaturen führen kann, die sehr weit unter der Glühtemperatur liegen. Wir erwähnen weiter abgeschlossene Versuche von Herrn QUASEBARTH über die Frage, wieweit elektrisch geladene Gasteilchen bzw. Elektronen für die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Entzündung eine Rolle spielen. Sie haben für kohlenwasserstofffreie Flammen eine solche Mitwirkung von Ionen und Elektronen unwahrscheinlich gemacht.

Wir merken schliesslich wegen des Leuchtens der Wasserstoffflamme an, dass die Emission der *OH*-Banden bereits durch die Flammentemperatur verständlich wird. Denn diese Banden reichen nicht über die Resonanzlinie 2537 Å des Quecksilbers in das kürzer wellige ultraviolette Gebiet hinein. Von dieser Resonanzlinie des Quecksilbers aber ist nachgewiesen, dass sie durch die Temperatur der Bunsenflamme hervorgerufen wird. Die Mitwirkung des Stosses energiereicher Primärteilchen an der Anregung von *OH*-Banden wird aber im Auge behalten werden mögen.

[1]) COWARD und BRINSLEY, J. Chem. Soc. London **105**, 1859. 1914.

VIII. Die Kohlenoxydflamme.

Es gibt über die Knallgasverbrennung Angaben, nach denen eine ausserordentlich geringe Spur Wasser die Zündung sehr erleichtert[1]), während wir auf der anderen Seite wissen, dass grössere Mengen Wasserdampf sich bei der Verbrennung wie ein indifferenter Zusatz verhalten[2]). Beim Kohlenoxyd ist die Abhängigkeit der Verbrennung von der Gegenwart des Wasserdampfes viel augenfälliger. Denn die Kohlenoxydflamme erlischt, wie bekannt, bereits in Luft, die ohne besondere Kunstgriffe in gewöhnlichem Ausmasse getrocknet ist. Der merkliche Wasserdampfgehalt in dieser Flamme bringt es mit sich, dass sie stets das Hydroxylspektrum zeigt[3]). Daneben tritt im sichtbaren Gebiet ein Bandenspektrum auf, das FOWLER[3]) vor wenigen Jahren, so gut es sich machen liess, ausgemessen und damals als verschieden von allen bekannten Kohlenoxydspektren bezeichnet hat. Inzwischen ist das System der Cameronbanden entdeckt worden, das sich von einem Elektronensprung des Kohlenoxyds mit der Anregungsenergie von 137·8 kcal herleitet[4]), und es bedarf der Prüfung, ob die Banden, die die Kohlenoxydflamme im sichtbaren Gebiete aufweist, in dieses System hineinfallen. Werden mehrere Schwingungsquanten des oberen Energieniveaus zugleich mit dem Elektronensprung angeregt, so lässt sich erwarten, dass sie mit hochquantigen Schwingungszuständen des normalen Kohlenoxyds Banden im ganzen sichtbaren, von FOWLER durchmessenen Gebiet liefern. Das besondere dieses Falles liegt darin, dass Kohlenoxyd (und Kohlensäure) nach unserer Kenntnis keine andere niedrig gelegene Elektronensprungstelle aufweist, von der das Bandensystem herzuleiten wäre, und dass die Anregungsstelle des Kohlenoxyds, von der die Cameronbanden stammen, mit ihrem Energieverbrauch von rund 138 kcal so hoch liegt, dass die thermische Energie zur Anregung bei der Verbrennung mit Luft nicht mehr hinreicht.

In Ermanglung weiterer Kenntnis bietet dieses Bandenspektrum keine Grundlage für eine Erörterung des Mechanismus der Flamme. Die Wahrscheinlichkeit, dass die Verbrennung hauptsächlich mit Hilfe der Gleichung

$$CO + H_2O = CO_2 + H_2 \qquad (24)$$

[1]) BAKER, J. Chem. Soc. London **81**, 400. 1921. COEHN und TRAMM, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **56**, 455. 1923. [2]) HINSHELWOOD und GIBSON, Proc. Royal Soc., London **119**, 591. 1928. [3]) Proc. Royal Soc., London A **109**, 176; 523. 1925. [4]) CAMERON, Philos. Mag. **1**, 405. 1926. Wellenzahl 48426·3.

verläuft, ist längst bekannt und wird durch die Erkenntnis, dass Hydroxyle in der Flamme auftreten, nur insofern erweitert, als dem Vorgange

$$CO + OH = CO_2 + H + 24 \text{ kcal} \quad (25)$$

Rechnung zu tragen ist. Für die Nachbildung der Hydroxyle, die verbraucht werden, ist die Möglichkeit zu beachten, dass die früher gegebene Gleichung (6) unter Verbrauch von 15 kcal im Gegensinne verläuft. Was die Bildung der Nebenprodukte Formaldehyd und Ameisensäure anlangt, die durch Abkühlung erhalten werden, so sind verschiedene Möglichkeiten gegeben. Hinsichtlich des Formaldehyds ist die Entstehung aus Kohlenoxyd und Wasserstoffatomen in der Kälte erwiesen[1]). Die Wielandsche[2]) Vorstellung, nach welcher die Gleichung (24) über Ameisensäure als Zwischensubstanz verläuft, hat ihren einleuchtenden Charakter eingebüsst, seit wir wissen, dass Additionsreaktionen gegenüber Austauschreaktionen benachteiligt sind, falls letztere nicht stark endotherm sind.

IX. Swanspektrum.

Für die Deutung der Vorgänge in Kohlenwasserstoffflammen liefert uns die Bandenspektroskopie zwei wichtige Anhaltspunkte durch das Swanspektrum und durch das Spektrum der verbrennenden Kohlenwasserstoffe[3]).

Das Swanspektrum ist in Absorption[4]) wie in Emission erhalten worden, und die Bedingungen, unter denen es in Flammen auftritt, gestatten namentlich nach den Untersuchungen, die A. Reis an der Cyanflamme darüber ausgeführt hat, kaum einen Zweifel, dass es dem Kohlenstoff als Bandenträger zugehört. Auf der anderen Seite zeigt es ein charakteristisches Merkmal der Banden, die von einem zweiatomigen Bandenträger mit zwei gleichen Atomen herrühren, in Gestalt der alternierenden Intensitäten der Linien[5]). Verbunden mit dem Umstande, dass das Kohlenstoffatom kein Bandenspektrum, sondern ein Linienspektrum liefern muss, ergibt sich daraus für den Bandenträger die Zusammensetzung C_2, also die Natur desselben als Dicarbon. Es ist die Vermutung geäussert worden, dass der Bandenträger C_2H_2 ist. Ausser den Reisschen Versuchen spricht dagegen die Durchsich-

[1]) Boehm u. Bonhoeffer, loc. cit. Taylor u. Marshall, loc. cit. [2]) Wieland, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45**, 679, 2606. 1912. [3]) Kayser, Handb. d. Spektroskopie **5**, 226ff. 1910. A. Reis, loc. cit. [4]) La Rosa, Ann. Phys. **34**, 222. 1911. T. Hori, Nature, 3. Juli 1926. [5]) Mecke, loc. cit.

tigkeit des Acetylens in dem Elektronensprunggebiet und der Mangel jeder spektralen Eigenheit, die auf einen mehr als zweiatomigen Bandenträger hinwiese. Auch sind Trägheitsmoment und Schwingungsquant des Dicarbons von denen des Acetylens ganz verschieden gefunden worden, wie der Vergleich der Daten bei SHEA[1]) für Dicarbon und bei LEVIN und MEYER[2]) für Acetylen ergibt. Das normale Acetylen ist also jedenfalls ausgeschlossen, ein angeregtes oder isomeres Acetylen durch nichts wahrscheinlich gemacht. Die Anregungsenergie der Swanbanden entspricht der Wellenlänge 5160·0 Å und beträgt dementsprechend 55 kcal. Das Auftreten des Bandensystems in den relativ kalten Luftflammen der Kohlenwasserstoffe spricht dafür, dass der Elektronensprung den Grundzustand des Dicarbons mit dem ersten Anregungszustand verbindet. Es sind Zweifel geäussert worden, ob der Bandenträger nicht ein positiv geladenes Dicarbon darstelle. Wir halten diese Vorstellung für nicht genügend begründet, um darauf näher einzugehen.

Die Schwingungsfrequenzen sind sowohl für den Normalzustand des Dicarbons als für den angeregten Zustand bekannt. Beide lassen sich zu den Bandenkonvergenzstellen nach dem Verfahren von BIRGE und SPONER extrapolieren. Die Extrapolation liefert für die Aufspaltung des normalen Dicarbons in zwei unangeregte Kohlenstoffatome den ungefähren Wert[3])

$$C_2 = 2C - 140 \text{ kcal.} \tag{26}$$

Das Auftreten der Swanbanden in Absorption an einem sehr hoch erhitzten Kohlestab zeigt, dass im Dampf des Kohlenstoffs Dicarbon neben atomistischem Kohlenstoff sich befindet. Eine thermodynamische Überschlagsrechnung mit Hilfe der NERNSTschen Näherungsformel an Hand der Gleichung (26) besagt, dass beim Siedepunkt der meiste Kohlenstoff in der einatomigen Form vorliegt. Bei sinkender Temperatur ist der einatomige Zustand erst recht begünstigt, weil mit fallendem Dampfdrucke die Spaltung des Dicarbons in Atome im Gleichgewichte stark fortschreitet. So überwiegt im Dampfzustande beim Gleichgewicht im ganzen zugänglichen Temperaturgebiete der einatomige Anteil den zweiatomigen.

---

[1]) J. D. SHEA, Physical Review **30**, 825. 1927. [2]) LEVIN und MEYER, J. Opt. Soc. America **16**, 137. 1928. [3]) ROBERT S. MULLIKEN gibt in einer während des Druckes erschienenen Arbeit (Physical Review August 1928) auf Grund von Schwingungsdaten, die mit den von uns benutzten Angaben von BIRGE (loc. cit.) nicht identisch sind, für diese Grösse 7 Volt, d. i. 161 kcal an.

X. Ultrarotes Spektrum der Grenzkohlenwasserstoffe.

Aus der Gleichung (26) lässt sich die Bildungswärme des Acetylens aus (gasförmigem) Dicarbon und Wasserstoff herleiten. Es ist nämlich

$$\begin{array}{llll} 2C_{\text{Graph}} & +H_2 = C_2H_2 & - & 55 \text{ kcal} \\ 2C & \quad = 2C_{\text{Graph}} & + & 280 \text{ kcal} \\ \hline 2C & +H_2 = C_2H_2 & + & 225 \text{ kcal} \\ C_2 & \quad = 2C & - & 140 \text{ kcal} \\ \hline C_2 & +H_2 = 85 \text{ kcal.} & & \end{array} \qquad (27)$$

Die Bildungswärme des Acetylens aus Dicarbon und Wasserstoffatomen ist um 100 kcal grösser und beträgt mithin 185 kcal. Dieser Wert lässt sich mit Hilfe der wohlbekannten Unterschiede in der Bildungswärme von Acetylen, Äthylen und Äthan in die folgende Reihe ordnen:

$$\begin{array}{l} C_2 \quad +2H = C_2H_2 + 185 \text{ kcal} \\ C_2H_2 + 2H = C_2H_4 + 135 \text{ kcal} \\ C_2H_4 + 2H = C_2H_6 + 138 \text{ kcal.} \end{array}$$

Das erste Glied fällt aus dieser Reihe[1]) heraus, weil das Dicarbon zwei freie Valenzen hat. Die Spektroskopiker bringen das durch die Schreibweise $-C \equiv C-$ zum Ausdruck.

In diese Reihe aber lässt sich nun auf Grund bandenspektroskopischer Untersuchungen von JOSEF W. ELLIS[2]) vielleicht noch ein wichtiges Glied einschieben. ELLIS hat nämlich das ultrarote Absorptionsspektrum der flüssigen Grenzkohlenwasserstoffe untersucht und für die darin auftretenden Banden den Serienausdruck ermittelt, aus dem man die Bandenkonvergenzstelle bei etwa 4178 Å extrapolieren kann. Seine rechnerische Behandlung der Beobachtungen scheint freilich nur vorläufigen Charakter zu haben. Sollte sie zutreffen, so wäre zu schliessen, dass bei den höheren Gliedern der Grenzkohlenwasserstoffe das Losreissen eines einzelnen Wasserstoffatoms einen Energieaufwand von rund 68 kcal erfordert. Dies ist aber sehr nahezu die Hälfte des Energieaufwandes, der sich aus wohlbekannten calorimetrischen Daten, z. B. für den Übergang von Hexan in Hexylen, durch Wegnahme zweier Wasserstoffatome ergibt

---

[1]) Mit dem vorstehend anmerkungsweise erwähnten Werte von ROBERT S. MULLIKEN wird die Bildungswärme des Acetylens aus Dicarbon und Wasserstoffatomen 164 kcal. Das Herausfallen wird damit geringer, bleibt aber deutlich.
[2]) J. W. ELLIS, Physical Review 27, 298. 1926.

$$C_6H_{12} + H \;= C_6H_{13} + \;\; 64\,\text{kcal}$$
$$C_6H_{13} + H \;= C_6H_{14} + \;\; 68\,\text{kcal}$$
$$C_6H_{12} + 2H = C_6H_{14} + 132\,\text{kcal}. \qquad (28)$$

Beim Äthan ist die Serienformel nicht geprüft, aber die bandenspektroskopischen Verhältnisse liegen, wie ELLIS hervorhebt und A. LEVIN und C. F. MEYER[1]) bestätigen, so ähnlich, dass man in Erwägung der grossen chemischen Verwandtschaft das Resultat von den höheren Gliedern der Grenzkohlenwasserstoffe unbedenklich auf die niederen bis hinab zum Äthan übertragen darf. Der Sachverhalt ist chemisch unglaubhaft, weil die ungraden Kohlenwasserstoffe vom Typus C_6H_{13} in der synthetischen Chemie völlig unbekannt sind. Sie sind offenbar unbeständig, weil sie sich nach Gleichungen von der Form $2\,C_6H_{13} = C_6H_{12} + C_6H_{14}$ mit erheblicher Energie umsetzen. Daraus ist zu schliessen, dass C_6H_{12} ein Wasserstoffatom mit geringer Energie zu C_6H_{13} bindet, C_6H_{13} mit grosser Energie ein weiteres zu C_6H_{14}, was mit obiger bandesspektroskopischer Aussage im Widerspruch ist[2]). Indessen kommt es für einige interessante Folgerungen nicht darauf an, dass der Wert für C_6H_{13} in der Mitte zwischen denen für C_6H_{12} und C_6H_{14} liegt, sondern es genügt, dass die Bildung von C_6H_{14} aus $C_6H_{13} + H$ nicht erheblich mehr als 100 kcal, die Bildung von C_6H_{13} aus $C_6H_{12} + H$ nicht erheblich weniger als 32 kcal liefert. Trifft diese Voraussetzung zu, was nach bekannten Überlegungen von FAJANS nicht unglaubhaft ist, so wird man C_6H_{14} mit H-Atomen vermutlich zu C_6H_{12} abbauen, ja vielleicht vom Äthan nacheinander sechsmal je ein Wasserstoffatom abreissen und so bis zum Dicarbon hinab kommen können. Das Wasserstoffatom ist vermutlich befähigt, Wasserstoffmoleküle zu bilden, indem es das zweite Wasserstoffatom von einem Kohlenwasserstoffe der Grenzreihe oder einem seiner Dehydrierungsprodukte abnagt. Dieselbe thermochemische Überlegung führt auf der anderen Seite zu dem Schlusse, der chemisch nahezu selbstverständlich erscheint, dass die Wasserstoffatome die ungesättigten Kohlenwasserstoffe bis zur Sättigung hydrieren werden. So haben wir also hier den Fall vor uns, in welchem Hydrierung und Dehydrierung durch dasselbe Agens, nämlich durch Wasserstoffatome, zu gewärtigen sind, die sich im einen Falle anlagern und im anderen

---

[1]) A. LEWIN und C. F. MEYER, J. Opt. Soc. America **16**, 137. 1928. [2]) In dem während des Druckes dieser Arbeit erscheinenden Augustheft von Physical Review 1928 versucht Herr JOSEF W. ELLIS eine andere bandenspektroskopische Deutung.

mit einem abgenagten Wasserstoffatom Wasserstoffmoleküle bilden. Verlaufen beide Prozesse gleichzeitig, so wird das Ergebnis eine katalytische Vereinigung der Wasserstoffatome zu Wasserstoffmolekülen sein können, ohne dass der Kohlenwasserstoff dauernd verändert wird. Dieser Sachverhalt eröffnet viele interessante Ausblicke für organisch-chemische Versuche und ladet auch auf elektrochemischem Gebiete zur Prüfung ein. Denn wenn die Überspannung an Kathoden von der Trägheit herrührt, mit welcher atomistisch abgeschiedener Wasserstoff an der Kathodenoberfläche in molekularen Wasserstoff übergeht, so wird man nachsehen mögen, ob organische Stoffe, die nicht hydriert, sondern nur dehydriert werden können, unter Umständen an Überspannungskathoden depolarisierend wirken, und ob sie dabei verändert werden. Für die Vorgänge in Flammen aber ergibt sich damit ein erster Gesichtspunkt zum Verständnis der Verzahnung, die zwischen der Wasserstoffverbrennung und der Kohlenwasserstoffverbrennung im freien Gasraume stets beobachtet worden ist. Man kann beide Gebilde in Flammen nicht „auseinanderbrennen". Eine solche fraktionierte Verbrennung könnte nur gelingen, wenn der Verbrennungsmechanismus des Wasserstoffs und der Kohlenwasserstoffe kein gemeinsames intermediäres Glied enthielte. Die Wasserstoffatome aber bilden ein solches intermediäres, verzahnendes Glied.

XI. Spektrum verbrennender Kohlenwasserstoffe.

Zum vorstehenden ist der Hinweis hinzuzufügen, dass das Methan eine Sonderstellung einnimmt. Wir haben bisher noch keine ausreichenden Unterlagen bandenspektroskopischer Art, um die Abreissenergie eines Wasserstoffatoms unter Bildung von Methyl zu ermitteln und sind auch ausserstande, über die weiteren dehydrierenden Schritte, die zum Methen, Methin und schliesslich zum Kohlenstoffatom führen, genauere thermochemische Aussagen zu machen. Insbesondere lässt uns hier nach thermochemischer Hinsicht auch das zweite, in den Kohlenwasserstoffflammen, aber nicht in der Wasssertoffflamme auftretende Spektrum im Stich. Dieses Spektrum „der verbrenennden Kohlenwasserstoffe" zeigt die charakteristischen Merkmale eines Hydridspektrums mit zweiatomigem Träger. Das eine Atom des Trägers ist also ein Wasserstoffatom. Dass das zweite Atom ein Kohlenstoffatom ist, gilt unbestritten. Den ausgeprägten Gruppenzusammenhang der Spektra von FH, OH, NH, CH haben wir bereits früher unter Hinweis auf Mecke erwähnt. In dem Methinspektrum treten zwei

Elektronensprünge massgeblich auf. Der erste entspricht einer Wellenlänge von 4317 Å und damit einem Energiebetrage von 65·8 kcal. Er führt zu einem Bandensystem, das nach Violett abschattiert ist und damit verrät, dass im angeregten Zustande die Kerne C und H fester als im unangeregten Zustande gebunden sind. Ein zweiter Elektronensprung entspricht der Wellenlänge 3888 Å und damit der Energie von 73 kcal. Er führt zu einem Bandensystem, das durch seine Abschattierung nach Rot über die Bindungsfestigkeit der beiden Kernatome im angeregten und nichtangeregten Zustande die umgekehrte Aussage liefert. In Absorption scheinen die Methinbanden noch nicht erhalten worden zu sein. Ihre leichte Emission in den vergleichsweise kalten Luftflammen macht glaublich, dass sie dem Grundzustande des Methins angehören. Eine Bandenkonvergenzstelle ist bisher weder beobachtet worden, noch aus den vorliegenden Daten extrapolierbar. Bei dem Mangel brauchbarer Unterlagen für genauere calorimetrische Werte haben wir uns mit indirekten Abschätzungen beschäftigt. Ohne näher auf dieselben einzugehen, führen wir als Ergebnis an, dass die Bindungsfestigkeit des Methins uns gross genug scheint, um der Reaktion

$$|C_2 + OH = CO + \dot{C}H \qquad (29)$$

eine grosse positive Wärmetönung zu verleihen. Es ist verlockend, diese Reaktion für den bekannten Umschlag der Lichtfarbe des Innenkegels der Kohlenwasserstoffflammen aus grün in blau bei zunehmendem Sauerstoffgehalte im Frischgas haftbar zu machen und dieser Gedanke hat den Ursprung der vorliegenden Abhandlung gebildet. Wir glauben andererseits rechtfertigen zu können, dass die Bindungsfestigkeit des Methins klein genug ist, um auch der Reaktion

$$|CH + OH = CO + H_2 \qquad (30)$$

erhebliche positive Wärmetönung zu geben. So wird die schrittweise Oxydation des Dicarbons mit Hydroxylen durch die Reaktionen (29) und (30) zu CO und H_2 mit starker positiver Wärmetönung möglich. Dass andererseits die Hydroxyle Grenzkohlenwasserstoffe unter Wasserbildung schrittweise mit positiver Wärmetönung dehydrieren können, soweit die Wärmetönung für den Vorgang bestimmend ist, ergibt sich ohne weiteres aus den zuvor angeführten Überlegungen für die Wärmetönung der Dehydrierung mit Wasserstoffatomen, da die Wasserbildung immer 15 kcal mehr Wärme liefert als die Wasserstoffbildung ($2H = H_2 + 100$ kcal, $H + OH = H_2O + 115$ kcal). Die

Hydroxyle werden somit zwischen der Wasserstoffverbrennung und der Kohlenwasserstoffverbrennung eine zweite Verzahnung abgeben können.

XII. Leiten und Leuchten.

Wir schliessen diese Überlegungen mit einer Betrachtung über den Zusammenhang von Leiten und Leuchten in den Explosionszonen der Flammen. TUFTS[1]) hat wohl zuerst dargetan, dass der Innenkegel einer Bunsenflamme, der die Spektra des Hydroxyls des Dicarbons und Methins, wie hier erläutert, aussendet, ein viel höheres Leitvermögen besitzt als die aus dem Innenkegel hervorgehenden Gase, obgleich deren Temperatur nicht niederer, sondern wegen der Wärmezufuhr vom Aussenkegel höher ist. Der einfachste Grund für ein solches Verhalten wäre dann gegeben, wenn eine der vergänglichen Zwischenprodukte in der Explosionszone durch eine kleine Ionisierungsspannung vor den Gasen CO_2, H_2O, N_2, CO, H_2 ausgezeichnet wäre, die aus dem Innenkegel als Gemenge hervorgehen. Nun kennen wir die Ionisierungsspannungen weder für Hydroxyl noch für Methin, noch für Dicarbon. Aber wir kennen die Anregungsspannungen der ersten Elektronensprünge, die im Gange der voranstehenden Mitteilung angegeben worden sind. Dabei fällt dann auf, dass diese Anregungsspannung beim Dicarbon nur wenige Zehntelvolt grösser als beim metallischen Natrium, nämlich 2·4 Volt gegen 2·1 Volt ist. Auch beim Methin ist ihr Wert niedrig. Die Anregungsspannungen der fünf Gase, die aus dem Innenkegel hervorgehen, sind durchweg zwei- bis dreimal so hoch. Damit wird glaubhaft, dass auch die Ionisierungsspannung des Dicarbons (und Methins) einen relativ niedrigen Wert besitzt, und dass die Explosionszone durch die Gegenwart des Dicarbons (und Methins) ein bevorzugtes Leitvermögen gewinnt. Dies aber ist ein Resultat, welches mit dem Ergebnisse einer soeben von Herrn QUASEBARTH durchgeführten Untersuchung auf das beste übereinstimmt.

[1]) TUFTS, Physical Review **21**, 409. 1905. **22**, 793. 1906. EPSTEIN und KRASSA, Z. physikal. Chem. **71**, 28. 1911.

Die Metastabilität der Elemente und Verbindungen als Folge von Enantiotropie oder Monotropie. XI.

Die physikalisch-chemischen Konstanten des Silberjodids I.

Von

Ernst Cohen und W. J. D. van Dobbenburgh.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 7. 8. 28.)

Einleitung.

Nicht allein die Arbeiten, welche im VAN 'T HOFF-Laboratorium mit MOESVELD, BRUINS, HELDERMAN, KOOY und DOUWES DEKKER ausgeführt und unter obigem Titel veröffentlicht wurden[1]), haben qualitativ wie quantitativ ergeben, dass die physikalisch-chemischen Konstanten fester Stoffe, welche man bisher ermittelt hat, sich häufig (wenn nicht immer) auf metastabile Gemische unbekannter Zusammensetzung der Modifikationen jener Stoffe beziehen, so dass diesen ganz zufälligen Werten eine Bedeutung nicht beigelegt werden kann. In letzter Zeit sind auch in anderen Laboratorien Untersuchungen angestellt worden, welche auf das gleiche Ergebnis geführt haben. So haben unter anderen die Röntgenanalysen seitens A. J. BRADLEYS im W. L. BRAGGschen Laboratorium[2]), sowie diejenigen, welche von ERNE WESTGREN und GÖSTA PHRAGMÉN[3]) im Metallographischen Institut in Stockholm am Mangan ausgeführt wurden, unabhängig voneinander ergeben, dass: „manganese as ordinarily obtained in commerce exists in two modifications, and that in general any given sample of fairly pure commercial manganese is likely to contain a mixture of two allotropes in varying proportions“ (BRADLEY) oder, wie WESTGREN und PHRAGMÉN betonen, „dass Mangan in mehreren Modifikationen auftritt, die oft in Mischung miteinander vorkommen“. Aber auch die neueren Untersuchungen von TH. W. RICHARDS und SAERENS[4]) über

[1]) Z. physikal. Chem. **94**, 450, 465, 471. 1920. **109**, 81, 87, 100, 109. 1921. **113**, 145. 1924. **115**, 151. 1925. **127**, 183. 1927. Vgl. auch ERNST COHEN, Physico-chemical Metamorphosis and some Problems in Piezochemistry. S. 50ff. New York und London 1926. Physikalisch-Chemische Metamorphose. S. 27ff. Leipzig 1927.
[2]) Philos. Mag. **50**, 1018. 1925. Vgl. auch BRADLEY und THEWLIS, Proc. Royal Soc., London A **115**, 456. 1927. [3]) ERNE WESTGREN und GÖSTA PHRAGMÉN, Z. Physik **33**, 777. 1925. [4]) TH. W. RICHARDS und SAERENS, J. Amer. Chem. Soc. **46**, 934. 1924.

Rubidiumbromid und Rubidiumjodid sowie über Caesiumbromid, diejenigen von W. Gerlach[1]) und die von W. A. Roth, G. Naeser und O. Döpke[2]) über den Carbonado, die von W. D. Helderman[3]) über den Rohrzucker und diejenigen von W. A. Roth[4]) über das Kaliumnitrat haben ergeben, dass die bisher für jene Stoffe ermittelten physikalisch-chemischen Konstanten zufällige Werte sind, da es sich auch dort um metastabile Gemische handelt, die verschiedene Modifikationen in unbekannten Mengen enthielten.

Bereits früher[5]) lenkten wir die Aufmerksamkeit auf die Tatsache, dass es sich in derartigen Fällen nicht nur um Fehler in den betreffenden Konstanten von fünf, neun, . . . Prozenten handelt, sondern dass auch solche von mehreren Hunderten Prozenten auftreten können.

Das in der Literatur vorliegende Material über das Silberjodid schien darauf hinzudeuten, dass bei diesem Stoffe sehr grosse Abweichungen (nach mehreren Hundert Prozent zählend) infolge der hier obwaltenden Erscheinungen auftreten, was um so erstaunlicher erscheinen musste, als derselbe von mehreren physikalischen Chemikern untersucht worden ist. Dabei war indes in Betracht zu ziehen, dass die Mehrzahl der betreffenden Untersuchungen ausgeführt waren zu einer Zeit, als die hier auftretenden Verzögerungserscheinungen noch nicht eingehend von uns studiert waren.

In der hier beschriebenen Untersuchung war es zunächst unser Zweck, mit möglichst grosser Genauigkeit die Volumänderung zu ermitteln und numerisch zu bestimmen, welche die bei 146° C eintretende Umwandlung des Silberjodids in eine andere Modifikation begleitet, ein Vorgang, der sowohl qualitativ wie quantitativ von mehreren Forschern studiert worden ist. Aber auch andere physikalisch-chemische Konstanten des Silberjodids (Dichte, Lösungswärme) haben wir in den Kreis unserer Untersuchung gezogen.

Gang der Untersuchung.

1. Zwecks Vereinfachung der Übersicht über die etwas komplizierten Verhältnisse sei hier folgendes vorausgeschickt:

Bisher findet man in der Literatur die Ansicht vertreten, dass es sich bei der Umwandlung des Silberjodids, welche bei 146° C statt-

---

[1]) W. Gerlach, Z. anorgan. Chem. **137**, 331. 1924. [2]) W. A. Roth, G. Naeser und O. Döpke, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**, 1397. 1926. [3]) W. D. Helderman, Z. physikal. Chem. Cohen-Festband **130**, 396. 1927. [4]) W. A. Roth, Z. physikal. Chem. Cohen-Festband **130**, 539. 1927. [5]) Z. physikal. Chem. **127**, 183. 1927.

findet, um den Übergang einer hexagonalen in eine reguläre Modifikation handelt, wobei erstgenannte unterhalb 146° C stabil ist. Ausserdem aber wurde von TAMMANN[1]) sowie von BRIDGMAN[2]) eine dritte Form des Silberjodids aufgefunden, welche unter hohem Drucke und bei den diesen entsprechenden Temperaturen stabil ist. Wir wollen im folgenden die hexagonale Modifikation als α-Modifikation, die reguläre als β-Modifikation, die Modifikation, welche unter hohem Druck stabil ist, als γ-Modifikation bezeichnen.

2. Da bereits bekannt war, dass das α-Jodid eine geringere Dichte aufweist als die β-Form und diese wiederum eine geringere als die γ-Modifikation, lag es auf der Hand, die Dichte der betreffenden Objekte dazu zu verwenden, dieselben auf ihre Stabilität (bei gewöhnlicher Temperatur 30° C) bzw. auf deren physikalische Reinheit zu untersuchen. Da die Volumänderungen, welche die betreffenden Umwandlungen begleiten, recht beträchtlich sind, war hiermit eine einfache Methode gegeben, welche sich zum Studium dieser Umwandlungen vorzüglich eignet. Um so mehr war es angezeigt, sich dieses Verfahrens zu bedienen, als es ja in erster Linie unser Zweck war, den Wert der Volumänderung, welche die bei 146° C stattfindende Umwandlung begleitet, numerisch zu ermitteln.

3. Der Gang der Untersuchung war dementsprechend folgender: Nachdem wir uns chemisch reines Silberjodid hergestellt hatten, überführten wir dasselbe in die physikalisch reinen α- bzw. β-Modifikationen, deren Dichten bei der Umwandlungstemperatur genau ermittelt wurden. Die so gefundenen Werte ergaben dann die gesuchte Volumänderung bei jener Temperatur.

Zur Kontrolle bestimmten wir diesen Wert sodann auf direktem Wege unter Verwendung eines eigens dazu konstruierten Dilatometers, d. h. wir ermittelten den Wert der Differenz zwischen den spezifischen Voluminis der genannten Modifikationen bei der Umwandlungstemperatur. Die nämlichen Verfahren wurden seinerzeit von ERNST COHEN und KOOY[3]) beim Ammoniumnitrat mit gutem Erfolg verwendet.

Sodann wurden die so gefundenen Werte für die genannte Volumänderung von Herrn chem. doct. H. L. BREDÉE nach einer volumenometrischen Methode bestimmt, über welche er später berichten wird.

[1]) TAMMANN, Z. physikal. Chem. **75**, 733. 1911. [2]) BRIDGMAN, Proc. Amer. Acad. Arts Sciences **51**, II, 55. 1915. [3]) ERNST COHEN und KOOY, Z. physikal. Chem. **109**, 81. 1924.

Erstes Kapitel.

A. Darstellung von chemisch reinem Silberjodid.

4. In erster Linie soll hier die Darstellung von chemisch reinem Silberjodid näher erörtert werden: erst nachdem dieses zur Verfügung steht, kann von der Darstellung eines physikalisch reinen Präparates die Rede sein.

Ein näheres Studium der Darstellungsmethoden des Silberjodids ergab, dass falls es sich um grössere Mengen handelt, nur die Reaktion zwischen einem löslichen Jodid und Silbernitrat in Betracht kommt. Zwar lässt sich in dieser Art und Weise unter besonderen Massnahmen ein chemisch reines Produkt herstellen, doch Vorsicht ist geboten, wie sich aus Baxters[1]) Mitteilungen ergibt, welcher auf diesem Gebiete wichtige Erfahrungen sammelte gelegentlich der von ihm ausgeführten Bestimmung des Atomgewichts des Jods, wobei er mit Lösungen arbeitete, die höchstens 1% der betreffenden Salze enthielten. Die Untersuchungen von Lottermoser und Rothe[2]), Köthner und Aeuer[3]), Tubandt[4]), Hüttig und Menzel[5]) über die Adsorptionswirkung des Silberjodids haben uns hier den Weg gezeigt[6]), und speziell dazu angestellte Versuche haben ergeben, dass sich auf folgendem Wege Adsorptionswirkungen insofern vermeiden lassen, dass das erhaltene Präparat unseren Anforderungen völlig genügte.

5. Das benutzte Verfahren war folgendes: 83 g reinsten KJ werden in 8·3 Liter destillierten Wassers gelöst, 85 g reinsten $AgNO_3$ in 8·5 Liter. Man lässt die KJ-Lösung in die $AgNO_3$-Lösung fliessen. Dabei wird fortwährend mit einem starken Glasstab, welcher am unteren Ende von einem Kautschukschlauch bedeckt ist, mit der Hand gerührt. Das Gefäss, in dem sich die Reaktion vollzog, fasste etwa 23 Liter. Das Einfliessen der 8·3 Liter Lösung nahm etwa $^1/_2$ Stunde in Anspruch. Zunächst bildet sich eine gelbe milchige Flüssigkeit. Erst nachdem die 8·3 Liter KJ-Lösung zugeflossen waren, trat das Ausflocken ein. Man überliess das Ganze während 2 bis 3 Stunden sich selbst, goss sodann die überstehende Flüssigkeit vorsichtig ab und überführte den Niederschlag in eine etwa 3 Liter fassende Flasche.

---

[1]) Baxter, J. Amer. Chem. Soc. **26**, 1577. 1904. [2]) Lottermoser und Rothe, Z. physikal. Chem. **62**, 359. 1908. **70**, Arrhenius-Festband, 239. 1910. [3]) Köthner und Aeuer, Liebigs Ann. **337**, 123. 1904. [4]) Tubandt, Z. anorgan. Chem. **115**, 105. 1921. [5]) Hüttig und Menzel, Z. analyt. Chem. **68**, 343. 1926. [6]) Einzelheiten finden sich in der Dissertation von W. J. D. van Dobbenburgh. Utrecht 1928.

Sodann goss man 2 Liter destillierten Wassers auf den Niederschlag, verschloss die Flasche und schüttelte dieselbe kräftig, so dass die gebildeten kleinen Klumpen des Jodids verteilt wurden. In dieser Weise bildet sich ein aus feinen gelben Flocken bestehender Niederschlag, der sich beim Schütteln durch die Flüssigkeit verteilen lässt. Stellt man die Flasche ruhig hin, so sammeln sich diese Flocken alsbald am Boden, so dass sich nach etwa 5 Minuten die klare Flüssigkeit bequem abheben lässt. Man gibt nunmehr wieder 2 Liter Wasser in die Flasche und wiederholt diese Manipulationen, bis das Jodid völlig frei geworden ist von Kaliumnitrat. Um dies festzustellen, bringt man 200 cm^3 des Waschwassers in eine gewogene Platinschale, dampft auf dem Wasserbade ein und wiederholt dies mit der gleichen Menge des benutzten destillierten Wassers. Das Waschwasser wird erst von dem Niederschlag getrennt, nachdem es während einer Nacht (wenigstens aber während mehrerer Stunden) damit in Berührung gelassen war. Wir folgten diesem Weg, da die Untersuchungen von Lottermoser und Rothe ergeben hatten, dass eventuell adsorbierter Elektrolyt sich nur langsam entfernen lässt.

Liefert das Waschwasser nach dem Eindampfen nicht mehr als der blinde Versuch gegeben hat (etwa 1 mg), so betrachtet man den Versuch als beendet. Wir fanden niemals mehr als 2 mg pro 200 cm^3 des Waschwassers. Nunmehr bringt man den Niederschlag auf ein gehärtetes Filter und trocknet nach dem Entfernen der Flüssigkeit zunächst im Dampftrockenschrank, sodann bei 110 bis 120° C. Manchmal unterwarfen wir den Niederschlag der Trocknung ohne vorherige Filtration. Man erhält dann das Jodid in Form eines harten gelben Kuchens. Beim Trocknen bilden sich darin Risse; der Kuchen zieht sich zusammen und löst sich von den Wänden der Schale ab. Derselbe macht einen schwammigen Eindruck, ist brüchig und lässt sich bequem im Mörser zu einem ziemlich feinen Pulver verreiben.

6. Das Mischen der betreffenden Lösungen wurde stets im Dunkelzimmer vorgenommen, das mittels einer schwachen elektrischen Glühlampe beleuchtet wurde. Das Gefäss, in dem sich das Jodsilber bildet, stand dabei stets möglichst im Schatten. Auch das Auswaschen wurde in der Dunkelkammer vorgenommen. Erst nachdem das Waschwasser nach dem Einengen einen Rückstand nicht mehr hinterliess, brachte man das Jodsilber unter Wasser ans Tageslicht und verarbeitete es weiter im Lichte auf Grund der Erfahrungen, von denen weiter unten (S. 295) die Rede sein wird.

B. Das verwendete Silbernitrat und Kaliumjodid.

7. Beide Stoffe wurden aus dem Handel bezogen und nach dem von Merck[1]) beschriebenen Verfahren untersucht. Das Silbernitrat ergab sich als völlig rein, das Jodkalium enthielt vielleicht eine Spur Chlor, aber es ist nicht ganz gewiss, ob diese nicht aus den zur Untersuchung verwendeten Materialien stammte.

Die Lösungen des KJ bzw. des $AgNO_3$ stellten wir her durch Einwägen von 83 bzw. 85 g auf etwa 100 mg genau.

C. Die übrigen verwendeten Stoffe.

1. Toluol.

8. Bei den weiter unten beschriebenen pyknometrischen Bestimmungen von Jodsilber verwendeten wir Toluol als Füllflüssigkeit (vgl. S. 299). Das aus dem Handel bezogene Präparat zeigte keine Thiophenreaktion mit Isatin und Schwefelsäure. Wir trockneten es über P_2O_5 und destillierten es; der zwischen 110·15° und 110·35° C (bei 750 bis 752 mm Druck) abdestillierte Teil wurde in einer grösseren Vorratsflasche aus braunem Glase aufgehoben.

Die Dichtebestimmung (mittels vier verschiedener Pyknometer) ergab:

$$d_{4^\circ}^{30\cdot00^\circ} = \left\{\begin{array}{ll} 0\cdot85482 & (\text{Pykn. } 1) \\ 0\cdot85467 & (\quad,, \quad 2) \\ 0\cdot85468 & (\quad,, \quad 3) \\ 0\cdot85472 & (\quad,, \quad 5) \end{array}\right\} \text{ Im Mittel: } 0\cdot85472.$$

Nach 6 Monaten wurde gefunden:

$$d_{4^\circ}^{30\cdot00^\circ} = \left\{\begin{array}{ll} 0\cdot85480 & (\text{Pykn. } y) \\ 0\cdot85477 & (\quad,, \quad 4) \\ 0\cdot85469 & (\quad,, \quad 5) \end{array}\right\} \text{ Im Mittel: } 0\cdot85475.$$

2. Paraffinöl.

9. Als Flüssigkeit unserer Pyknometer (bei hoher Temperatur) wählten wir Paraffinöl. Ein Handelspräparat, das auch bei den höchsten von uns verwendeten Temperaturen Silberjodid praktisch nicht löste und selbst nach 5 Stunden in Berührung mit dem Salze völlig klar blieb, wurde ohne weiteres benutzt.

---

[1]) Merck, Prüfung von chemischen Reagenzien auf Reinheit. 2. Aufl. S. 86. Darmstadt 1912.

Zweites Kapitel.

Der Einfluss des Lichtes auf Silberjodid.

10. Da es sich bei unseren Untersuchungen darum handelte, mittels genauer Dichtebestimmungen zu ermitteln, ob sich in den zu untersuchenden Präparaten gewisse molekulare Umwandlungen vollzogen, war es wichtig, festzustellen, ob das Licht eine chemische Zersetzung herbeizuführen imstande ist, da eine solche gleichfalls von Dichteänderungen der Substanz begleitet ist. Sollte dies der Fall sein, so wären unsere Versuche in der Dunkelkammer vorzunehmen.

11. Von den qualitativen Versuchen, welche man in der Literatur über diesen Gegenstand vorfindet, nennen wir hier nur die Arbeiten von Reinolds[1]), Scholl[2]), Gmelin[3]), Vogel[4]), Rodwell[5]), Stas[6]), Köthner und Aeuer[7]).

Quantitativ wurde das Problem von P. P. Koch und Fr. Schrader[8]), Hartung[9]), Koch und Kreise[10]), sowie von Koch und Vogler[11]) untersucht. Als Gesamtresultat hat sich dabei ergeben, dass selbst bei starker Belichtung völlig gereinigtes Silberjodid nicht affiziert wird.

12. Um uns auch auf Grund eigener Erfahrung ein Urteil über dieses Ergebnis bilden zu können, haben wir von einer Anzahl chemisch reiner Präparate von Silberjodid die Dichte ermittelt, vor und nach deren Verweilen im diffusen Tageslicht. Die Versuche wurden während $2^1/_2$ Monaten (April bis Juli) ausgeführt. Zur Bestimmung des Silbergehalts unserer Präparate verfuhren wir nach dem von Neumann[12]) beschriebenen Verfahren. Wir fanden in drei Versuchen: 45·91, 45·98, 45·94% Ag, während die Theorie 45·95% Ag verlangt.

Bei den Lichtversuchen ergab sich folgendes:

Ein gewisses Präparat von Silberjodid, das in zwei unabhängigen Bestimmungen am 8. April 1927 folgende Werte lieferte:

$$d_{4^\circ}^{30\cdot 00^\circ} = 5{\cdot}68^6;\ 5{\cdot}68^7,$$

[1]) Reinolds, Chem. News **27**, 29. 1873. [2]) Scholl, Wied. Ann. Phys. **68**, 149. 1899. [3]) Gmelin, Handb. d. anorgan. Chem. 6. Aufl. **3**, 930. 1875. [4]) Vogel, Pogg. Ann. **119**, 497. 1863. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **7**, 546. 1874. [5]) Rodwell, Chem. News **30**, 288. 1874. [6]) Stas, Œuvres complètes, Bruxelles **1**, 561. 1894. [7]) Köthner und Aeuer, Liebigs Ann. **337**, 123. 1904. [8]) P. P. Koch und Fr. Schrader, Z. Physik **6**, 127. 1921. [9]) Hartung, J. Chem. Soc. London **121**, 689. 1922. [10]) Koch und Kreise, Z. Physik **32**, 384. 1925. [11]) Koch und Vogler, Ann. Phys. **77**, 495. 1925. [12]) Neumann, Theorie und Praxis der analytischen Elektrolyse der Metalle. S. 138. Halle a. S. 1897.

ergab, nachdem es während 6 Tagen im diffusen Tageslicht gestanden hatte, den Wert

$$d_{4^\circ}^{30\cdot00^\circ} = 5{\cdot}68^4;\ 5{\cdot}68^1.$$

Sodann am 20. April 1927:

$$d_{4^\circ}^{30\cdot00^\circ} = 5{\cdot}68^0;\ 5{\cdot}68^5,$$

am 30. Juni 1927:

$$d_{4^\circ}^{30\cdot00^\circ} = 5{\cdot}68^2.$$

Es handelt sich hier nicht um einen Einzelfall, sondern dies ist das allgemeine Bild der Erscheinung. Niemals haben wir an einem gut gereinigten Präparat irgendwelche Änderung der Dichte unter dem Einfluss des Tageslichtes nachweisen können.

Auch stellte sich heraus, dass die Verwendung überschüssigen KJ bzw. $AgNO_3$ bei der Darstellung des Salzes eine Rolle nicht spielt. Sowohl die Angaben der Literatur wie unsere eigenen Versuche führen also zu dem Schlusse, dass Silberjodid, welches nach dem von uns befolgten Verfahren gereinigt ist, im diffusen Tageslicht ohne weiteres manipuliert werden darf.

Drittes Kapitel.

Bestimmung der Dichte des chemisch und physikalisch reinen α-AgJ bei 30·00° C.

A. Angaben in der Literatur.

13. Dass es not tut an genauen Dichtebestimmungen des Silberjodids, ergibt sich ohne weiteres bei der Betrachtung nachstehender Tabelle 1, welche die bisher vorliegenden Literaturdaten enthält.

Leider gibt die Mehrzahl der betreffenden Forscher keine näheren Andeutungen über die Darstellungsweise der untersuchten Objekte, deren Vorgeschichte bzw. über die bei den Messungen obwaltenden Verhältnisse. Mit Sicherheit lässt sich feststellen, dass in den meisten Fällen nicht genügend auf die chemische Reinheit der Präparate geachtet wurde. Selbst für die Stasschen[1]) Untersuchungen, welche lange Zeit als sehr genau gegolten haben, hat sich später herausgestellt, dass sich eine Garantie für chemische Reinheit der von ihm verwendeten Präparate nicht geben lässt[2]).

Dennoch ist es nicht möglich, die so grossen Abweichungen in den Dichten auf chemische Verunreinigungen zurückzuführen.

[1]) Stas, Œuvres complètes. Bruxelles 1894. [2]) Köthner und Aeuer, Liebigs Ann. **337**, 123. 1904.

Tabelle 1.

Dichte des Silberjodids nach den vorliegenden Literaturangaben.

Autorname	Literatur	Art der Darstellung bzw. Herkunft des Präparats	Temperatur der Dichtebestimmung	Dichte
Boullay	Ann. de chim. et de phys. (2) **43**, 266. 1830	Präzipitiert	—	5·614
Karsten	Neues J. Chem. Phys. **65**, 417. 1832	—	—	5·026
Filhol	Ann. de chim. et de phys. (3) **21**, 417. 1844	Präzipitiert	—	5·500
Smith	J. pr. Chem. **63**, 455. 1854.	Mineral Chili	—	5·366
Schiff	Liebigs Ann. **108**, 21. 1858.	—	—	5·35
H. Sainte Claire Deville	C. r. **64**, 323. 1867.	Geschmolzen	0° C	5·687
Diese Bestimmungen wurden von Damour ausgeführt		Präzipitiert	0° C	5·807
		Kristallisiert	0° C	5·544
		Kristallisiert	0° C	5·470
		Kristallisiert	0° C	5·665
Fizeau	C. r. **64**, 314. 1867	Mineral Algodones Chili (sehr rein)	14° C	5·677
Diese Bestimmungen wurden von Damour ausgeführt		Dasselbe Mineral, weniger rein	14° C	5·707
		Künstlich dargestellte Kristalle	14° C	5·669
	C. r. **64**, 771. 1867	Präzipitiert	14° C	5·569
Schröder	Liebigs Ann. **192**, 295. 1878	Präzipitiert	—	5·650—5·718
Bestimmt von Domeyko		Mineral	—	5·504
Bestimmt von Breithaupt		Mineral Algodones Chili	—	5·665

Tabelle 1. (Fortsetzung.)

Autorname	Literatur	Art der Darstellung bzw. Herkunft des Präparats	Temperatur der Dichtebestimmung	Dichte
Rodwell	Trans. Roy. Soc. London (3) **173**, 1125. 1882	Mehrfach geschmolzen	—	5·675
		Einmal geschmolzen	—	5·66
		Aus $Ag + HJ$	—	5·812
		Geschmolzen	—	5·681
Bellati und Romanese	Atti ist. Veneto (6) **1**, 1043. 1883	Geschmolzen	0° C	5·675
Genth und vom Rath	Z. Kristallogr. **10**, 458. 1885	Reines Mineral Sierra Grande	—	5·609
Fanto	Monatsh. Chem. **24**, 477. 1903	$AgJ - 2AgNO_3$ mit Wasser zersetzen, in der Kälte	15° C	5·66
		Dies. Darstellung; in der Wärme zersetzen	15° C	5·79
		Präzipitieren aus KJ mit überschüssigem $AgNO_3$; kalt auswaschen	15° C	5·64
		Dieselbe Darstellung, aber warm auswaschen	15° C	5·79
Baxter	J. Amer. Chem. Soc. **26**, 1577. 1904	Geschmolzen	25° C	5·660—5·674
Tammann	Z. physikal. Chem. **75**, 733. 1911	—	—	5·72
Benedicks	J. Iron and Steel Inst. London **86** (2), 247. 1912	Geschmolzen	—	5·62

Temperatureinflüsse bei den Dichtebestimmungen spielen hier nur eine geringe Rolle: dies ergab sich aus unseren eigenen Messungen. Ein bei gewöhnlicher Temperatur stabiles Jodsilberpräparat änderte seine Dichte zwischen 0 und 30° C nur um elf Einheiten der dritten Dezimale, denn wir fanden:

$$d_{4^\circ}^{30^\circ} = \begin{matrix} 5{\cdot}67^0 \text{ (Pykn. A)} \\ 5{\cdot}67^2 \text{ (Pykn. 4),} \end{matrix}$$

$$d_{4^\circ}^{30^\circ} = \begin{matrix} 5{\cdot}68^1 \text{ (Pykn. 4)} \\ 5{\cdot}68^4 \text{ (Pykn. Y).} \end{matrix}$$

Auf Grund unserer früheren Untersuchungen über die Metastabilität fester Stoffe lag es auf der Hand, die grossen Abweichungen auf das Auftreten metastabiler Gemische verschiedener Modifikationen des Silberjodids zurückzuführen, d. h. auf die Tatsache, dass die Forscher, welche bisher diese Substanz in Händen gehabt haben, nicht mit einer auch physikalisch reinen Substanz gearbeitet haben.

14. Wollen wir nun selbst nicht denselben Fehler machen, so handelt es sich in erster Linie darum, die Bedingungen ausfindig zu machen, denen zu entsprechen ist, falls es sich um die Darstellung chemisch und physikalisch reiner Objekte handelt.

Bevor wir die Frage besprechen, welche diese Bedingungen sind und welche die Kriterien für die physikalische Reinheit unserer Präparate gewesen sind, wollen wir der Klarheit halber einiges über die befolgte Methode der Dichtebestimmungen vorausschicken.

B. Bestimmung der Dichte des α-AgJ bei 30·00° C.

1. Die Dichtebestimmungen.

15. Das verwendete Pyknometer (Fig. 1) fasste 25 bis 30 cm³. Die Länge des Schliffs war 3 cm, diejenige der Capillare 5 cm. Der Durchschnitt letzterer betrug 1·5 bis 2 mm. Es ist darauf zu achten, dass der Stöpsel sehr sorgfältig in den Hals des Fläschchens eingeschliffen wird. Ist dies der Fall, so lässt sich, selbst wenn Flüssigkeiten wie Toluol zur Verwendung kommen, eine Dichtebestimmung mit einer Genauigkeit von drei bis vier Einheiten der dritten Dezimale an Stoffen wie Silberjodid ausführen. Wird das Pyknometer stets in einem Wägeglas mit eingeschliffenem Deckel manipuliert, so lässt sich die Genauigkeit noch erhöhen, da in dieser Weise der Verdampfung des Toluols fast völlig vorgebeugt wird. Für unsere Zwecke bei den hier beschriebenen Messungen genügte es, die Pyknometer an freier Luft zu

manipulieren. Sämtliche Dichtebestimmungen wurden, falls nicht nähere Angaben das Gegenteil betonen, bei 30° C ausgeführt. Der Thermostat, in dem sich die Pyknometer befanden, hatte zwei Glasfenster, so dass das Einstellen der Flüssigkeit auf die Marke *a* stattfinden konnte bei untergetauchtem Apparat. Die Temperaturregulierung (Erwärmen durch Gas) erfolgte mittels eines grösseren Regulators, welcher Tetrachloräthan enthielt. Derselbe fasste etwa 300 cm³ und ermöglichte, die Temperaturschwankungen des Thermostaten innerhalb 0·01° C zu erhalten. Während der Dichtebestimmungen waren die Schwankungen geringer. Die Temperatur des Thermostaten (welcher etwa 30 Liter Wasser enthielt) wurde mittels eines von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt in Charlottenburg-Berlin geeichten Normalthermometers (in $^1/_{10}$ Grade geteilt) kontrolliert, während die Temperaturschwankungen an einem Beckmannschen Thermometer (in $^1/_{100}$ Grade geteilt) abgelesen wurden. Die Wägung erfolgte, nachdem das Pyknometer während 20 Minuten in der Waage gestanden hatte. Jede Bestimmung wurde wiederholt, nachdem man einige Tropfen der Füllflüssigkeit zugesetzt und diese wieder auf die Marke *a* eingestellt hatte. Auch wurden stets voneinander unabhängige Doppelbestimmungen ausgeführt, bei denen man die feste Substanz aufs neue einwog.

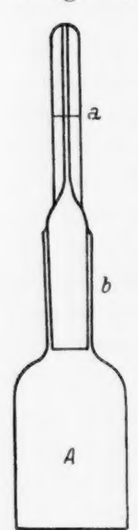


Fig. 1.

Sämtliche Wägungen wurden aufs Vakuum reduziert.

Häufig ermittelten wir die Dichte unserer Füllflüssigkeit (Toluol) in unabhängigen Versuchen in verschiedenen Pyknometern, wobei Differenzen von höchstens 15 Einheiten der fünften Dezimale auftraten. Toluol benetzt Silberjodid vorzüglich; es ändert sich nicht, wenn man es lange im verschlossenen Gefäss aufbewahrt (vgl. S. 294) und lässt sich bequem durch Verdampfen von dem Salze trennen.

2. Darstellung des *α-AgJ*.

16. Wir stellten zunächst in der oben (S. 292) beschriebenen Weise chemisch reines Silberjodid her. Dieses Präparat wollen wir als Präparat IA bezeichnen. Dessen Dichte ermittelten wir sodann mit Wasser als Pyknometerflüssigkeit. Folgende Überlegung brachte uns dazu, in dieser Weise vorzugehen: Es lag die Möglichkeit vor, dass sich bei der Darstellung von IA ein metastabiles Gemisch mehrerer

Modifikationen gebildet hatte. Würde man dieses Präparat durch Erwärmen trocknen, so ist die Chance, dass Stabilisierung eintritt, eine grössere, als wenn man das Präparat nach seiner Bildung feucht lässt und dessen Dichte sofort (in Wasser) ermittelt.

Dieses Verfahren hat indes den Nachteil, dass man feuchtes AgJ in die Pyknometer gibt und das Gewicht der trockenen Substanz, welches man zur Berechnung der Dichte kennen muss, nur auf einem Umwege erfahren kann. Wir verführen hierbei wie folgt:

Man spült das Jodid, welches sich unter Wasser befand, mittels eines Trichters in das Pyknometer. Das Salz setzt sich schnell zu Boden, so dass man nach einigen Minuten eine neue Menge in das Pyknometer spülen kann. Ist eine genügende Menge Silberjodid in dem Fläschchen vorhanden, so bringt man letzteres (ohne den Stöpsel) unter eine Glasglocke, die man mittels einer Hochvakuumölpumpe evakuiert. Ist der Inhalt des Pyknometers, welcher sich unter Wasser befindet, luftfrei geworden, so entfernt man das Pyknometer aus der Glocke, reinigt den Hals von anhaftendem Salz und füllt mit ausgekochtem Wasser an. Nunmehr verschliesst man das Fläschchen mit dem Glasstöpsel und führt die weiteren Manipulationen zur Dichtebestimmung aus. Nachdem das Ganze gewogen ist, entleert man das Pyknometer in einen Glastiegel mit gesinterter Masse von Schott und Genossen in Jena und trocknet bis zur Gewichtskonstanz; in dieser Weise wird das Gewicht des Salzes bekannt.

So wurde für Präparat IA gefunden[1]):

$$d_{4^\circ}^{30\cdot 00^\circ} = \begin{matrix} 5\cdot 7^2 \text{ (Pykn. 1); } 5\cdot 7^0 \text{ (Pykn. 2)} \\ 5\cdot 7^1 \text{ (Pykn. 3); } 5\cdot 7^1 \text{ (Pykn. 5).} \end{matrix}$$

17. Es ist darauf zu achten, dass das Jodid während der Bestimmungen stets unter Wasser gehalten wird. Ist es einmal trocken geworden, so lässt es sich nicht wieder völlig befeuchten, was dann zu sehr wechselnden Werten für die Dichte führt.

Folgende Versuche beweisen dieses:

Man übergoss ein vorher getrocknetes Präparat mit kaltem Wasser. Ein Teil blieb auf der Oberfläche des Wassers schwimmen und liess sich nicht befeuchten.

[1]) Es dürfte interessant sein darauf hinzuweisen, dass nach 10 Monaten festgestellt wurde, dass dieses Präparat, welches in einer Flasche aus braunem Glas aufbewahrt war, eine Dichte von 5·68 aufwies: es hatte sich also stabilisiert.

Denjenigen Teil, der sich unter dem Wasser befand, gaben wir in zwei Pyknometer und bestimmten seine Dichte. Gefunden wurde:

$$d_{4^\circ}^{30\cdot 00^\circ} = \begin{matrix} 5\cdot 3^7 \text{ (Pykn. 1)} \\ 5\cdot 5^4 \text{ (Pykn. 2)}. \end{matrix}$$

Vor dem Befeuchten mit Wasser hatten wir in Toluol gefunden:

$$d_{4^\circ}^{30\cdot 00^\circ} = \begin{matrix} 5\cdot 55^6 \text{ (Pykn. 3)} \\ 5\cdot 55^5 \text{ (Pykn. 5)}. \end{matrix}$$

Wir versuchten nunmehr, das Präparat zu befeuchten, indem wir es in siedendes Wasser tauchten. Sodann wurde gefunden:

$$d_{4^\circ}^{30\cdot 00^\circ} = 5\cdot 6^0 \text{ (Pykn. 3)};\ 5\cdot 5^4 \text{ (Pykn. 5)}.$$

Ein anderes Präparat, welches in Toluol ergeben hatte:

$$d_{4^\circ}^{30\cdot 00^\circ} = 5\cdot 68^1 \text{ (Pykn. 1)};\ 5\cdot 68^1 \text{ (Pykn. 2)},$$

verrieben wir im Achatmörser mit siedendem Wasser und ermittelten sodann die Dichte mit Wasser als Füllflüssigkeit.

Gefunden wurde:

$$d_{4^\circ}^{30\cdot 00^\circ} = 5\cdot 5^3 \text{ (Pykn. 3)};\ 5\cdot 6^3 \text{ (Pykn. 3)}.$$

Diese Versuche beweisen wohl zur Genüge, dass vorher getrocknetes Jodid sich nicht im Pyknometer mit Wasser untersuchen lässt. Bleibt das Salz indes vom Augenblick des Präzipitierens an unter Wasser, so lassen sich befriedigende Bestimmungen mit Wasser als Füllflüssigkeit ausführen. Ein Nachteil des Verfahrens bleibt es aber, dass sich nur 6 bis 7 g des Salzes in ein Pyknometer von etwa 30 cm³ einführen lassen. Da ausserdem beim Evakuieren und Spülen grössere Fehler als bei der direkten Einwägung des trockenen Salzes auftreten können, müssen die Resultate weniger genau ausfallen, als bei Verwendung des direkten Verfahrens.

18. Um nunmehr festzustellen, ob das Präparat IA eine stabile Modifikation oder ein Gemisch einer stabilen mit einer oder mehreren metastabilen ist, wurde es mit einer wässerigen Chlorcalciumlösung erwärmt. Es hatte sich nämlich bei den von Ernst Cohen und Ernest J. Joss[1]) ausgeführten Untersuchungen ergeben, dass Silberjodid sich in Gegenwart einer solchen Lösung oberhalb der Umwandlungstemperatur (146° C) sehr schnell umwandelt. Für Einzelheiten sei auf die genannte Abhandlung hingewiesen.

[1]) Ernst Cohen und Ernest J. Joss, J. Amer. Chem. Soc. 50, 727. 1928.

Wir erwärmten unser Präparat IA mit einer Chlorcalciumlösung, welche 100 g des trockenen Salzes ($CaCl_2$ neutr. sicc. granulatum p. a.) in 200 g Wasser gelöst, enthielten. Diese Lösung wurde filtriert durch ein Filter, wie es bei quantitativen Bestimmungen verwendet wird, um sicher zu sein, dass unlösliche Substanzen nicht in unser Silberjodid gerieten, welches während 15 Stunden im Dampftrockenschrank bei 100° C mit der Lösung erwärmt wurde.

Sodann wurde das Jodid ausgewaschen. Als das Waschwasser sich frei von Chlorionen zeigte, trockneten wir das Silberjodid während 13 Stunden im Dampftrockenschrank bei 100° C, zerrieben es im Achatmörser und trockneten weiter bei 110° C.

Das so erhaltene Produkt wollen wir IB nennen.

Gefunden wurde:

$$\text{IB: } d_{4^\circ}^{30 \cdot 00^\circ} = \begin{matrix} 5{\cdot}68^2 \\ 5{\cdot}68^1. \end{matrix}$$

19. Da dieses Präparat später aufs neue verwendet werden sollte, entfernten wir das Toluol durch Verdampfen bei 100° C in einer Kristallisierschale im Dampftrockenschrank.

Dass dieser Vorgang ohne Einfluss ist auf die Dichte des Präparats, ergibt sich aus folgenden Daten, welche an einem anderen Präparate erhalten wurden:

Vor dem Abdampfen des Toluols:

$$d_{4^\circ}^{30 \cdot 00^\circ} = \begin{matrix} 5{\cdot}59^2 \\ 5{\cdot}60^1. \end{matrix}$$

Nach dem Abdampfen des Toluols:

$$d_{4^\circ}^{30 \cdot 00^\circ} = \begin{matrix} 5{\cdot}59^3 \\ 5{\cdot}59^4. \end{matrix}$$

20. Nun lag aber die Möglichkeit vor, dass IA nach der Behandlung mit Chlorcalciumlösung noch nicht völlig stabilisiert war. Wir erwärmten das Präparat deshalb während 12 Stunden in Berührung mit einer Chlorcalciumlösung auf 120 bis 130° C. Der Versuch gestaltete sich wie folgt:

In einen Rundkolben gaben wir 42 g des Präparats IB, sowie 158 g einer konzentrierten Chlorcalciumlösung (175 g $CaCl_2$ in 75 g Wasser gelöst). Diese Lösung siedet bei etwa 140° C. Den Rundkolben setzten wir in einen Trockenschrank und zwar derart, dass der Hals des Kolbens sich ausserhalb des Schranks befand. Auf den Hals setzten wir ein längeres Glasrohr, welches als Kühler fungierte. Nach dem Ab-

kühlen des Kolbens nebst Inhalt wuschen wir unser Präparat völlig aus und trockneten es während 12 Stunden im Dampftrockenschrank bei 100° C. Wir wollen dieses Präparat nunmehr als IC bezeichnen.

Gefunden wurde:

$$\text{IC: } d_{4^\circ}^{30 \cdot 00^\circ} = \begin{matrix} 5 \cdot 68^5 \\ 5 \cdot 68^2. \end{matrix}$$

Aus diesen Zahlen ergibt sich im Zusammenhang mit denen aus § 18 auf S. 302, dass das Behandeln des Salzes mit der konzentrierten $CaCl_2$-Lösung auch bei höherer Temperatur (aber unterhalb des Umwandlungspunktes) dessen Dichte nicht verändert.

Nach diesem Ergebnis stellten wir uns vorläufig auf den Standpunkt, dass unsere Präparate IC und IB die unterhalb der Umwandlungstemperatur (146° C) stabile Modifikation des Silberjodids darstellen.

Wir werden später erfahren, dass dies tatsächlich der Fall ist.

21. Wir stellten uns nunmehr eine grössere Menge neuen Materials her. Ist unser Standpunkt richtig, so soll jedes Präparat von Silberjodid, wenn es in der beschriebenen Art und Weise vorbehandelt wurde, unabhängig von seiner Darstellungsart, bei 30° C die gefundene Dichte $5 \cdot 68^3$ aufweisen.

Bei der Darstellung unseres neuen Präparats folgten wir dem Wege, welchen Baxter angegeben hat.

Eine 1 %ige Lösung von NH_4J (welche 106 g des Salzes enthielt), sowie eine gleichfalls 1 %ige von $AgNO_3$ (125 g dieses Salzes enthaltend) wurden gemischt. Dabei floss die Jodidlösung in die Nitratlösung. Während Baxter ammoniakalische Lösungen verwendete, waren die unsrigen neutral. Die Manipulationen wurden ausgeführt, wie wir S. 292 ausführlich beschrieben haben. Unter Verwendung der oben genannten Filtertiegel ermittelten wir die Dichte des neuen Präparats, welches wir als IIA bezeichnen.

So fanden wir:

$$\text{IIA: } d_{4^\circ}^{30 \cdot 00^\circ} = \begin{matrix} 5 \cdot 7^0 \\ 5 \cdot 7^0. \end{matrix}$$

Auch jetzt ist die Dichte grösser als die des stabilen Präparats; es ist dies eine Bestätigung der Annahme, dass sich zunächst aus der wässerigen Lösung bei der Darstellung ein Gemisch von zwei oder mehr Modifikationen zu Boden gesetzt hat.

22. Um nunmehr IIA zu stabilisieren, entfernten wir das demselben anhaftende Wasser und brachten die Substanz in die konzen-

trierte Chlorcalciumlösung, von welcher in § 20 die Rede war. Sodann erwärmten wir das Salz mit dieser Lösung während 12 Stunden auf 110 bis 115° C. Das vorherige Erwärmen mit einer weniger konzentrierten Chlorcalciumlösung (vgl. § 18) wurde hier somit unterlassen.

Nach dem Entfernen der Lösung wuschen wir das Salz aus und trockneten es während 21 Stunden im Trockenschrank bei 100° C.

Das so entstandene Präparat wollen wir IIB nennen.

Gefunden wurde:

$$\text{IIB: } d_{4^\circ}^{30\cdot 00^\circ} = \begin{matrix} 5\cdot 68^5 \\ 5\cdot 68^7. \end{matrix}$$

Es ergibt sich somit, dass dieses Präparat IIB, obwohl dargestellt mit NH_4J anstatt mit KJ (wie es der Fall war mit den Präparaten IB und IC), nach dem Erwärmen mit konzentrierter Chlorcalciumlösung, dennoch dieselbe Dichte aufwies wie jene.

23. Es erschien uns interessant, ein stabilisiertes Präparat in die oberhalb der Umwandlungstemperatur stabile Modifikation umzuwandeln und zu untersuchen, ob nach dem Abkühlen unterhalb jener Temperatur der nämliche Endzustand wieder erreicht wird. Eine solche Untersuchung lässt sich ausführen durch Ermitteln der Dichte des Produkts, welches man durch Erwärmen des Präparats oberhalb der Umwandlungstemperatur und darauf folgendes Abkühlen unterhalb jener erhält. Es ist ja bereits heute bekannt (vgl. § 2), dass die Dichte eines Produkts, das neben α-Jodid β-Jodid enthält, eine grössere Dichte als das α-Jodid aufweisen muss.

Wir stellten uns bereits (vgl. § 20) auf den Standpunkt, dass ein Präparat, dessen Dichte $d_{4^\circ}^{30\cdot 00^\circ} = 5\cdot 68^3$ ist, völlig aus α-AgJ besteht. Um die Richtigkeit dieser Annahme zu prüfen, können wir wie folgt vorgehen: Erhitzen wir α-AgJ über seinen Umwandlungspunkt, so wird sich, falls wir das Auftreten von Verzögerungen einen Augenblick ausser Betracht lassen, β-AgJ bilden. Kühlen wir das Objekt, nachdem es während einer gewissen Zeit oberhalb der Umwandlungstemperatur gewesen ist, wieder auf Zimmertemperatur ab, so liegen folgende Möglichkeiten vor:

1. Das β-AgJ wandelt sich wieder vollständig um in α-AgJ;
2. Das β-AgJ bleibt ganz oder teilweise als solches bestehen.

Tritt der sub 1 genannte Fall ein, so wird die Dichte des betrachteten Objekts nur dann ihren ursprünglichen Wert wieder erreichen können, falls es vor dem Erhitzen völlig aus α-AgJ bestand. War vor dem Erhitzen bereits β-AgJ darin vorhanden, so wird dieses sich beim

Abkühlen nunmehr auch in α-*AgJ* umwandeln. Das Produkt, welches man also nach dem Erhitzen oberhalb der Umwandlungstemperatur und darauf folgendem Abkühlen unterhalb derselben erhält, wird in jenem Falle eine Dichte aufweisen, welche geringer ist, als vor dem Erhitzen. Tritt der sub 2 genannte Fall ein, so wird sich ein Präparat bilden, das einen beliebigen Prozentsatz an α- und β-*AgJ* enthält. Dessen Dichte wird dementsprechend einen beliebigen Wert aufweisn, welcher zwischen jenen des α- und β-Jodids liegt.

Um nunmehr festzustellen, welche unserer beiden Annahmen dem Tatbestand entspricht, verfuhren wir folgenderweise:

Nachdem im Dampftrockenschrank das Präparat IIB ($d_{4^\circ}^{30\cdot00^\circ} = \genfrac{}{}{0pt}{}{5{\cdot}68^{5}}{5{\cdot}68^{7}}$, vgl. § 22) vom anhaftendem Toluol befreit war, gaben wir das Salz in ein Glasrohr, und erhitzen das Ganze in einem Ölbade auf 165° C (also etwa 20° oberhalb der Umwandlungstemperatur). Nach 6 Stunden brachten wie die Temperatur auf 140° C (also etwa 5° unterhalb des Umwandlungspunktes) und hielten das Präparat während 12 Stunden auf dieser Temperatur. Das so entstandene Produkt wollen wir IIC nennen. Wir machen nun die Annahme, dass das Silberjodid sich bei dem Erhitzen oberhalb 146° teilweise oder völlig in die β-Modifikation umgewandelt und sich später (unterhalb 146°) teilweise oder völlig in die α-Form zurückverwandelt hat.

Nach dem Erhitzen und dem darauf folgenden Abkühlen fanden wir:

$$\text{IIC:}\ d_{4^\circ}^{30\cdot00^\circ} = \genfrac{}{}{0pt}{}{5{\cdot}68^{4}}{5{\cdot}68^{1}}.$$

Offenbar hat sich die Dichte nicht geändert, so dass nunmehr zwei Möglichkeiten vorliegen:

1. Es hat völlige Stabilisierung zu α-*AgJ* stattgefunden;

2. Beim 6stündigen Erhitzen auf 165° C bildet sich die β-Modifikation gar nicht.

Um zwischen diesen Möglichkeiten zu entscheiden, erhitzten wir IIC (nach dem Entfernen des Toluols) in einem Rohr aus Pyrexglas auf 165 bis 170° C und schreckten sodann das ganze in kaltem Wasser ab. Hierauf ermittelten wir die Dichte des so entstandenen Produkts, welches wir als IID bezeichnen, und fanden:

$$\text{IID:}\ d_{4^\circ}^{30\cdot00^\circ} = \genfrac{}{}{0pt}{}{5{\cdot}68^{1}}{5{\cdot}68^{9}}.$$

Auch jetzt lässt sich eine Entscheidung zwischen den soeben unter 1 und 2 genannten Möglichkeiten nicht treffen.

24. Um indes sicher zu sein, dass die α-Modifikation oberhalb der Umwandlungstemperatur verschwindet, können wir das Präparat schmelzen und es dann unter der Umwandlungstemperatur abkühlen. In dieser Weise vorgehend, erhält man ein Produkt, das sich durch Kristallisation aus der Schmelze gebildet hat, wobei die nächstliegende Annahme ist, dass sich zunächst die β-Form bilden wird. Speziell beim Abschrecken wird dies eintreten können.

Wir schmolzen IID in einem Porzellantiegel, gossen die Schmelze in eine Porzellanschale und liessen das Ganze langsam abkühlen; in anderen Versuchen gossen wir die Schmelze in eine in kaltem Wasser sich befindliche Platinschale. Sodann wurde der entstandene Kuchen im Achatmörser gepulvert. Das so entstandene Produkt nennen wir IIE.

Wir fanden:

$$\text{IIE:}\ d_{4^\circ}^{30\cdot00^\circ} = \begin{matrix} 5\cdot68^0 \\ 5\cdot68^5. \end{matrix}$$

Offenbar bildet sich aus der Schmelze selbst unter den beschriebenen Verhältnissen ein Produkt, dessen Dichte gleich derjenigen der α-Modifikation ist. Es tritt somit eine schnelle Stabilisierung ein, denn bereits 2 Stunden nachdem wir die Schmelze ausgegossen hatten, war die Dichte des α-AgJ erreicht.

25. Betreffs der Lösung der Frage, welche wir auf S. 305, § 23 stellten, bemerken wir nun folgendes:

Beim Erstarren (bei etwa 530° C) des geschmolzenen Jodsilbers wird sich zunächst das β-Jodid bilden oder auch die γ-Form bzw. ein Gemisch von diesen beiden. Da der Schmelzpunkt des Salzes etwa 400° C oberhalb der Umwandlungstemperatur $\alpha \rightleftarrows \beta$ liegt, ist es ausgeschlossen, dass α-AgJ sich beim Erstarren des Salzes bildet. Dennoch ergibt sich die Dichte der auf 30° C gekühlten Schmelze gleich derjenigen des α-Jodids. Dies beweist, dass eine völlige und schnelle Stabilisierung stattgefunden hat, woraus wir folgern, dass der in sub 1 (§ 23) genannte Fall vorliegt.

26. Während bekanntlich bei vielen anderen Stoffen „Abschrecken“ ein Mittel bildet zur Darstellung metastabiler Gemische, ergab sich hier, dass dieses Verfahren beim Silberjodid das stabile α-Präparat liefert. Wir haben dementsprechend dieses Mittel zur schnellen und völligen Stabilisierung häufig verwendet, wenn es sich darum handelte,

stabilisierte Objekte des AgJ herzustellen aus Präparaten, welche noch nicht die Dichte des α-Jodids aufwiesen. So z. B. in dem Fall der Präparate III, IV und V, welche wir durch Schmelzen stabilisierten. Später kommen wir noch auf diese Präparate zu sprechen, an dieser Stelle sei nur darauf hingewiesen, dass deren Dichten nach dem Schmelzen folgende waren:

$$\text{III: } d_{4^\circ}^{30\cdot00^\circ} = \begin{matrix} 5\cdot67^9 \\ 5\cdot68^3, \end{matrix}$$

$$\text{IV: } d_{4^\circ}^{30\cdot00^\circ} = 5\cdot68^4,$$

$$\text{V: } d_{4^\circ}^{30\cdot00^\circ} = \begin{matrix} 5\cdot68^0 \\ 5\cdot68^9. \end{matrix}$$

27. Es erhebt sich nunmehr die Frage, ob die Art und Weise, in der die 1%igen Lösungen des KJ und $AgNO_3$ gemischt werden, einen Einfluss auf die Dichte der entstehenden Produkte ausübt.

Falls diese Frage bejahend zu beantworten wäre, liessen sich a priori zwei Ursachen dafür angeben:

Erstens ist es möglich, dass eine Änderung in der Darstellungsweise auf die Stabilisierung des Präzipitats den Einfluss hat, dass sich ein stabiles Endprodukt nicht sofort bildet. Daneben könnten auch Erscheinungen, wie sie von Fajans und von Beckerath[1]) beschrieben wurden, eine Rolle spielen. Diese Forscher teilen mit, dass AgJ in Berührung mit einer $AgNO_3$-Lösung daraus Silberionen aufnimmt, dagegen J-Ionen aus einer KJ-Lösung. Dies würde selbstverständlich die Dichte des entstehenden Präparats beeinflussen. Grundsätzlich wäre es somit möglich, dass sich ein Einfluss auf die Dichte des AgJ geltend macht, der verschieden ist, je nachdem man die KJ-Lösung in die $AgNO_3$-Lösung giesst, oder umgekehrt. Um nun festzustellen, ob solch ein Einfluss sich in der Dichte des AgJ nachweisen lässt, verfuhren wir, wie folgt:

Wir stellten ein neues Präparat von AgJ her mittels der in § 5 beschriebenen Lösungen, jedoch mit dem Unterschiede, dass man dieses Mal nicht die KJ-Lösung in die $AgNO_3$-Lösung goss, sondern die $AgNO_3$-Lösung in die des KJ. Während der Bildung des AgJ ist dann KJ im Reaktionsgemisch im Überschuss vorhanden. Das gebildete AgJ wurde sodann in der früher beschriebenen Art und Weise ge-

[1]) Fajans und Beckerath, Z. physikal. Chem. **97**, 478. 1921.

waschen (S. 293). Wir bezeichnen dieses Präparat als VIA. Mit Wasser als Füllflüssigkeit ermittelten wir dessen Dichte und fanden:

$$\text{VIA: } d_{4^\circ}^{30\cdot00^\circ} = \begin{matrix} 5\cdot6^8 \\ 5\cdot7^2. \end{matrix}$$

Nachdem es bei 80 bis 110° C (bei langsam steigender Temperatur; während der letzten 6 Stunden konstant bei 110° C) getrocknet war, ergab sich die Dichte dieses Objekts, welches wir VIB nennen, zu:

$$\text{VIB: } d_{4^\circ}^{30\cdot00^\circ} = \begin{matrix} 5\cdot68^5 \\ 5\cdot69^3. \end{matrix}$$

Offenbar ist diese Dichte um ein geringeres höher als gewöhnlich, aber es ist auch nicht sicher, dass dieses Präparat bereits völlig stabilisiert ist, da es weder aus dem Schmelzfluss, noch durch Behandeln mit Chlorcalciumlösung entstanden ist. Wir unterwarfen es deshalb der Schmelzung und fanden sodann die nämliche Dichte, die auch die übrigen Präparate nach dem Stabilisieren aufwiesen.

Wir nennen dieses Präparat VIC.

$$\text{VIC: } d_{4^\circ}^{30\cdot00^\circ} = \begin{matrix} 5\cdot68^6 \\ 5\cdot68^1. \end{matrix}$$

Hierdurch dürfte wohl zur Genüge bewiesen sein, dass unabhängig von der Art und Weise, in der man die $AgNO_3$- und KJ-Lösung miteinander mischt, man stets Produkte erhält, die nach dem Schmelzen bzw. nach dem Stabilisieren in irgendwelcher anderen Weise als Dichte den Wert

$$d_{4^\circ}^{30\cdot00^\circ} = 5\cdot68^3$$

ergeben.

28. Auch die Dichte eines aus dem Handel bezogenen Produkts haben wir untersucht und zwar ein solches von Kahlbaum-Berlin. Dasselbe machte äusserlich einen etwas graueren Eindruck als die von uns hergestellten Präparate. Wir wollen das Kahlbaumsche Präparat als Präparat H bezeichnen. Es wurde ohne weiteres untersucht. Wir fanden:

$$\text{H: } d_{4^\circ}^{30\cdot00^\circ} = \begin{matrix} 5\cdot67^9 \\ 5\cdot68^5 \end{matrix}$$

somit denselben Wert wie bei unseren stabilisierten Präparaten.

29. Bei der Darstellung der bisher erörterten Präparate waren dieselben stets während einer gewissen Zeit mit ihrer Mutterlauge in Berührung geblieben. Es ist denkbar, dass diese Berührung einen Einfluss auf die Stabilisierungsgeschwindigkeit des frisch präzipitierten

Salzes ausübt. Um dies näher zu untersuchen, verfuhren wir bei der Darstellung der Präparate III und IV folgenderweise:

Nachdem die auch früher verwendeten Lösungen von KJ und $AgNO_3$ gemischt waren (es wurde dabei die KJ-Lösung in die Nitratlösung gegossen), überliess man III unter der Mutterlauge sich selbst im Dunkelzimmer, während IV sofort ausgewaschen und auf seine Dichte untersucht wurde. Dabei kam Wasser als Füllflüssigkeit zur Verwendung und zwar in der oben (§ 16) beschriebenen Art und Weise. Das ausgewaschene Präparat IV bezeichnen wir fortan als IVA.

Wir fanden:

$$\text{IVA: } d_{4^\circ}^{30\cdot00^\circ} = \begin{matrix} 5\cdot6^6 \\ 5\cdot6^9. \end{matrix}$$

Das Präparat III beliess man während 12 · 24 Stunden unter der Mutterlauge (im Dunkelzimmer) und ermittelte sodann dessen Dichte, wobei wir die Mutterlauge als Füllflüssigkeit im Pyknometer verwendeten. Es war also nötig, deren Dichte zu kennen. Wir pipettierten somit einen Teil dieser Mutterlauge in zwei verschiedene Pyknometer und fanden:

$$d_{4^\circ}^{30\cdot00^\circ} = \begin{matrix} 0\cdot99\,738 \\ 0\cdot99\,744. \end{matrix}$$

Für die Dichte von

$$\text{IIIB: } d_{4^\circ}^{30\cdot00^\circ} = \begin{matrix} 5\cdot8^2 \\ 5\cdot7^2. \end{matrix}$$

Diesen Versuch wiederholten wir mit einem anderen Teil von IIIB, nachdem derselbe noch weiter 4 · 24 Stunden, im ganzen also 16 · 24 Stunden unter der Mutterlauge verblieben war. Dieses Präparat nennen wir IIIC.

Wir fanden:

$$\text{IIIC: } d_{4^\circ}^{30\cdot00^\circ} = \begin{matrix} 5\cdot8^3 \\ 5\cdot7^3. \end{matrix}$$

Man erhält somit den Eindruck, dass III, nachdem es 16 · 24 Stunden unter der Mutterlauge verblieben war, sich weniger weitgehend stabilisiert hatte als IV, welches sofort nach seiner Darstellung ausgewaschen wurde.

Bekanntlich wirkt im allgemeinen die Gegenwart von Elektrolyten stabilisierend auf Gemische, in welchen metastabile Formen vorhanden sind; dementsprechend hatten wir erwartet, dass die Berührung der Mutterlauge mit dem Silberjodid zu einer Erhöhung der Stabilisierungsgeschwindigkeit desselben geführt haben würde. Andererseits haben die Untersuchungen von ERNST COHEN und HELDER-

MAN[1]) beim Ammoniumnitrat ergeben, dass auch eine Verlangsamung in derartigen Fällen auftreten kann.

30. Der bequemeren Übersicht halber fassen wir die in diesem Kapitel erhaltenen Resultate kurz zusammen. Die von uns studierten Präparate lassen sich in zwei Gruppen einteilen:

Eine solche, welche aus nicht stabilisierten Produkten, eine zweite, welche aus stabilisierten besteht. Produkte zur ersten Gruppe gehörig wurden erhalten durch präzipitieren von *AgJ* aus Lösungen, deren Zusammensetzung genau bekannt war. Nach dem Entfernen der Mutterlauge ermittelten wir die Dichte der Produkte. Dabei stellte sich heraus, dass dieselben höher waren, als diejenigen stabiler Präparate. Dadurch wurde festgestellt, dass sich beim Präzipitieren ein Präparat von *AgJ* bildet, das aus einem Gemische metastabiler Modifikationen besteht. Nimmt man spezielle Fürsorgen, um ein derartiges Gemisch zu stabilisieren, so erhält man stets das nämliche Endprodukt.

Die Präparate der zweiten Gruppe erhielten wir aus denjenigen der ersten, indem wir dieselben völlig stabilisierten. Diese Stabilisierung liess sich herbeiführen durch Erwärmen der geannten Objekte mit einer Chlorcalciumlösung bei Temperaturen zwischen 90 und 140° C, oder auch durch Schmelzen der Präparate und darauf folgendes Abkühlen auf Zimmertemperatur.

Beide Verfahren ergaben Produkte mit identischer Dichte. Den numerischen Wert dieser Dichte berechnen wir als Mittel der in Tabelle 2 mit einem Stern vermerkten 21 Zahlenwerte, welche sich ausschliesslich auf stabile Objekte beziehen.

So ergibt sich für die Dichte des chemisch und physikalisch reinen α-*AgJ*:

$$d_{4^\circ}^{30\cdot00^\circ} = 5\cdot68^3.$$

Viertes Kapitel.

Bestimmung der Umwandlungstemperatur α-*AgJ* $\rightleftarrows$ β-*AgJ*.

31. Wie bereits früher (S. 290) betont wurde, war es zunächst unser Zweck, die Volumänderung genau zu bestimmen, welche den Vorgang α-*AgJ* $\rightleftarrows$ β-*AgJ* (bei etwa 146° C) begleitet.

Nun ist es bei der Ausführung einer Dichtebestimmung eines solchen Stoffes wie des Silberjodids, dessen Wärmeleitvermögen gering ist, notwendig, das betreffende Präparat $^1/_2$ bis 1 Stunde auf der Versuchs-

[1]) ERNST COHEN und HELDERMAN, Z. physikal. Chem. **113**, 145. 1924. Speziell S. 151.

Tabelle 2.

Dichten $d_{4^\circ}^{30 \cdot 00^\circ}$ der von uns studierten Silberjodid-Präparate.

Nummer des Präparats	Darstellungsweise	Einzelheiten über die Darstellung und die Vorgeschichte	Verwendete Pyknometerflüssigkeit	Dichte $d_{4^\circ}^{30 \cdot 00^\circ}$
I A	KJ in $AgNO_3$	Nach dem Präzipitieren und sofortigem Auswaschen der Mutterlauge	Wasser	5·7^{1} 5·7^{0} 5·7^{1} 5·7^{1}
I B	—	I A erwärmt mit verdünnter $CaCl_2$-Lösung auf 100° C während 13 Std.	Toluol	5·68^{2}* 5·68^{1}*
I C	—	I B erwärmt mit konzentr. $CaCl_2$-Lösung auf 123° C während 12 Std.	Toluol	5·68^{5}* 5·68^{2}*
II A	NH_4J in $AgNO_3$	Nach dem Präzipitieren und sofortigem Auswaschen der Mutterlauge	Wasser	5·7^{0} 5·7^{1}
II B	—	Nach 12stündigem Erwärmen auf 115° C mit konzentr. $CaCl_2$-Lösung	Toluol	5·68^{6}* 5·68^{7}*
II C	—	II B nach 6stünd. Erwärmen auf 165° C und sodann auf 140° C während 6 Std.	Toluol	5·68^{4}* 5·68^{1}*
II D	—	II C nach 6stünd. Erwärmen auf 170° C und nachfolgendem Abschrecken	Toluol	5·68^{1}* 5·68^{9}*
II E	—	Nach dem Schmelzen von II D und Abschrecken der Schmelze	Toluol	5·68^{0}* 5·68^{5}*
III A	KJ in $AgNO_3$	Nach dem Präzipitieren während 12×24 Stunden im Dunkelzimmer unter der Mutterlauge belassen	Mutterlauge	5·8^{3} 5·7^{2}
III B	—	III A noch während weiterer 4×24 Std. im Dunkelzimmer unter der Mutterlauge belassen	Mutterlauge	5·8^{3} 5·7^{3}
III C	—	Nach dem Schmelzen des gewaschenen und getrockneten Präparats	Toluol	5·67^{9}* 5·68^{3}*
IV A	KJ in $AgNO_3$	Nach dem Präzipitieren und sofortigem Auswaschen der Mutterlauge	Wasser	5·6^{6} 5·6^{9}
IV B	—	Nach dem Schmelzen des ausgewaschenen und getrockneten Präparats	Toluol	5·68^{4}*
V A	KJ in $AgNO_3$	Nach dem Schmelzen des ausgewaschenen und getrockneten Präparats	Toluol	5·68^{0}* 5·68^{9}*
VI A	$AgNO_3$ in KJ	Nach dem Präzipitieren und sofortigem Auswaschen der Mutterlauge	Wasser	5·6^{8} 5·7^{2}
VI B	—	Erhalten durch VI A während 16 Std. bei 80—110° C zu trocknen, dann 6 Std. konstant auf 110° C	Toluol	5·68^{5} 5·69^{3}
VI C	—	Erhalten durch Schmelzen des Präparats VI B	Toluol	5·68^{6}* 5·68^{1}*
H	—	Präparat aus dem Handel bezogen. Vorgeschichte unbekannt	Toluol	5·67^{9}* 5·68^{5}*

Tabelle 3.

Literatur über die Umwandlung α-$AgJ \rightleftarrows \beta$-$AgJ$.

Autorname	Literatur	Verfahren	Umwandlungs-temperatur
Wernicke	Pogg. Ann. **142**, 560. 1871	optisch	138·5°—139° C
Rodwell	Phil. Trans. **173**, 1125. 1882	Veränderungen des Ausdehnungskoeffizienten	148° C
Kohlrausch	Wied. Ann. Phys. **17**, 642. 1882	elektrisch	145° C
Mallard u. Le Chatelier	C. r. **97**, 102. 1883	optisch	146° C
W. Schwarz	Preisschrift Göttingen 1893	optisch	145·4°—146·9° C
Steger	Z. physikal. Chem. **43**, 595. 1903	thermisch thermisch	146°—147° C 143° C
Mönkemeyer	N. Jahrb. Min. Beil. **22**, 28. 1906	optisch	146·9°—147·2° C
Stolzenberg u. Huth	Z. physikal. Chem. **71**, 641. 1910	optisch	134° C
Sandonnini	Atti R. Accad. Lincei **21**, 199. 1911	thermisch	142° C
Tammann	Z. physikal. Chem. **75**, 733. 1911	extrapol. Wert	144·2° C
Tubandt	Nernst Festschrift Halle a. d. S. 446. 1912	elektrisch	144°—145° C
Benedicks	J. Iron Steel Instit. London **86**[2], 247. 1912	thermisch	147° C
Quercigh	Atti R. Accad. Lincei (5) **23**, 446. 1914	thermisch	147° C
Bridgman	Proc. Amer. Acad. Arts Sciences **51**[2], 55. 1915	extrapol. Wert	144·6° C
Tammann u. Köster	Z. anorgan. Chem. **123**, 196. 1922	Anlauffarbe	145·5° C
Cohen u. Joss	Verslag. Akad. Wetenschappen Amsterdam **36**, 980. 1927. — J. Amer. Chem. Soc. **50**, 727. 1928	elektrisch	146·6° C

temperatur zu halten. Während dieser Manipulation muss man sicher davon sein, dass weder *α-AgJ* sich in die *β*-Modifikation umwandelt, noch die *β*-Form in die *α*-Modifikation. Da beide Formen dieser Bedingung nur bei der Umwandlungstemperatur genüge leisten, war es zunächst nötig, diese Temperatur genau zu bestimmen. Der Beschreibung unserer eigenen Versuche schicken wir in der Tabelle 3 die Daten, welche die Literatur enthält, voraus.

Über die Versuche selbst, welche in bekannter Weise mittels eines Dilatometers ausgeführt wurden[1]), können wir uns kurz fassen.

In das Dilatometer (Inhalt etwa 150 cm^3, Durchschnitt der Capillare 0·8 mm) gaben wir 96 g unseres Präparats IIB und 30 g des Präparats IIC, so dass etwa 126 g chemisch und physikalisch reines *α*-Jodid benutzt wurden. Als Füllflüssigkeit benutzten wir Paraffinöl (vgl. S. 294). Die Beschreibung des verwendeten Ölthermostaten, welcher in Fig. 2 abgebildet ist, wird später gegeben werden. Wir benutzten zwei Thermometer: ein gewöhnliches Anschützthermometer, sowie ein Normal-Anschützthermometer, welches von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt in Charlottenburg-Berlin geeicht war. Letzteres wurde nur dann und wann zur Kontrolle des erstgenannten Instruments verwendet. Dies ist bei der betreffenden hohen Temperatur (150° C) notwendig, da bei längerem Verweilen des Thermometers im Thermostaten Quecksilber aus dem wärmeren Teil der Capillare in die kältere destilliert und so zu Fehlern Anlass gibt[2]).

Die Ergebnisse eines Vorversuchs sind in Tabelle 4, die definitiven Messungen in Tabelle 5 verzeichnet.

Tabelle 4. Orientierende Bestimmung der Umwandlungstemperatur *α-AgJ* ⇄ *β-AgJ*.

Temperatur in Grad Celsius	Steigung der Flüssigkeit in Millimeter pro Stunde
148·8	— 25
146·8	— 12
146·4	— 4
146·2	— 3
145·9	— 1
145·5	+ 0·5
144·8	+ 1·5
143·8	+ 45

[1]) Vgl. Ernst Cohen, Physikalisch-chemische Metamorphose und einige Piezochemische Probleme. S. 10ff. Leipzig 1927. Auch: Physico-chemical Metamorphosis and some Problems in Piezochemistry. S. 29ff. New York und London 1926. [2]) S. C. J. Olivier, Chem. Weekbl. 14, 325. 1917.

Tabelle 5. **Dilatometrische Untersuchung der Umwandlung** α-*AgJ* ⇄ β-*AgJ*.

Zeit	Temperatur in Graden	Höhe der Flüssigkeit in mm	Zeit	Temperatur in Graden	Höhe der Flüssigkeit in mm
17·26	145·80	321·0	22·57	145·85	319·7
18·24	145·80	320·0	22·58	145·85	319·7
20.45	145·85	319·0	23·02	145.85	319·6
20·46	145·85	319·0	23·09	145·85	319·5
20·47	145·85	319·0	23·19	145·85	319·5
20·48	145·85	319·0	23·37	145·85	319·5
20·49	145·85	319·0	23·38	145·85	319·7
20·50	145·80	319·6	23·40	145·85	319·7
20·51	145·85	319·6	23·42	145·90	319·7
20·52	145·80	319·3	1·10	145·85	319·9
20·53	145·85	319·2	1·11	145·85	319·9
20·54	145·85	319·5	1·12	145·90	319·9
20·55	145·80	319·7	1·17	145·90	319·9
20·56	145·85	319·6	1·33	145·85	319·7
20·57	145·90	319·2	1·36	145·90	319·8
20·58	145·90	319·1	1·48	145·95	319·8
20·59	145·90	319·1	1·49	145·95	319·8
21·00	145·90	319·1	2·11	145·85	320·1
21·04	145·85	319·2	2·31	145·85	320·0
21·08	145·90	319·0	2·32	145·85	320·3
21·12	145·85	319·2	2·53	145·90	320·5
21·22	145·85	319·6	3·06	145·85	321·1
21·28	145·80	319·8	3·14	145·75	322·1
21·33	145·85	320·0	3·16	145·85	321·2
21·38	145·85	320·0	3·23	145·85	321·0
22·55	145·90	319·2	3·17	145·90	320·8
22·56	145·85	319·6	11·09	145·90	321·5

Wir schliessen hieraus, dass der Umwandlungspunkt des Vorganges α-*AgJ* ⇄ β-*AgJ* bei 145·80° C (bei 1 Atm. Druck) liegt.

Fünftes Kapitel.

Bestimmung der Dichte von chemisch und physikalisch reinem α- und β-*AgJ* bei der Umwandlungstemperatur 145·80° C.

A. Der Thermostat. (Fig. 2.)

32. Zu den im folgenden zu beschreibenden Dichtebestimmungen des Silberjodids bei der Umwandlungstemperatur desselben benutzten wir einen eigens zu diesem Zwecke konstruierten Ölthermostaten, der uns instand setzte, die Temperaturschwankungen des Öls innerhalb $^1/_{10}$° C zu halten. Der kupferne Behälter, in welchem sich ein bei gewöhnlicher Temperatur dickflüssiges Mineralöl befand, fasste etwa 15 Liter. Dieses Gefäss setzten wir in einen grösseren Zylinder aus

Kupfer und zwar derart, dass die Distanz zwischen den Wänden der Gefässe etwa 3 cm betrug. Den äusseren Zylinder bekleideten wir mit einer starken Schicht Asbestpappe. Auf den oberen Rand der beiden Gefässe legten wir eine Äternitplatte, welche somit das Öl wie die Luft zwischen den Wänden von der Umgebung isolierte.

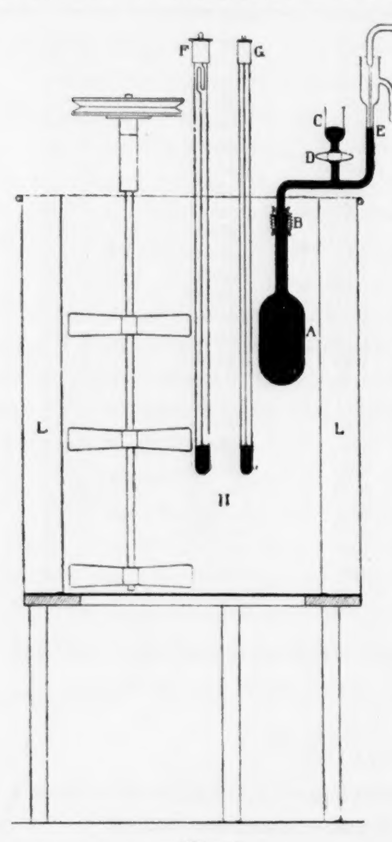


Fig. 2.

Das Öl wurde mittels eines von einem Heissluftmotor in Drehung versetzten Rührer mit drei Schiffsschrauben in Bewegung gehalten. Ein grösserer Regulator (Inhalt 200 cm³), mit Quecksilber gefüllt, besorgte die Regulierung der Heizflamme. Die Spiralfedern *B* hielten die beiden Teile des Regulators in der in der Figur angegebenen Weise zusammen.

Die Temperaturmessung erfolgte mittels zwei Thermometer, wie bereits in § 31 beschrieben wurde. Ein drittes (Beckmann-) Thermometer, in $^1/_{100}$ Grade geteilt, setzte uns instand, die Temperaturschwankungen bequem zu kontrollieren.

B. Die verwendeten Pyknometer.

33. Wie bereits oben bemerkt wurde, benutzten wir bei 30° C für die Dichtebestimmungen des Silberjodids Pyknometer. Da, soweit uns bekannt, für höhere Temperaturen bisher genaue Methoden zur Dichtebestimmung fester Stoffe fehlen, haben wir eine solche auszuarbeiten versucht. Es wird sich ergeben, dass auch in solchen Fällen die Verwendung von Pyknometern zum Ziel führt, falls dieselben gewissen speziellen Anforderungen genügen. Das in Fig. 1 abgebildete Pyknometer mit langem Schliff lässt sich bei hohen Temperaturen nicht verwenden: der Stöpsel lässt sich nach dem Erhitzen häufig

nicht mehr entfernen. Auch halten die Fläschchen mit flachem Boden grössere Temperaturwechsel nicht aus. Nach einigen Vorversuchen entstand der in Fig. 3 abgebildete kleine Apparat, der sich vorzüglich bewährte. Derselbe war aus gewöhnlichem Glas angefertigt; ist der Schliff sorgfältig ausgeführt und findet das Erhitzen (bzw. Abkühlen) des Pyknometers stets langsam im Ölbad statt, so funktioniert der Apparat vorzüglich. Das Pyknometer fasste etwa 25 cm^3. Die Länge des Halses und dementsprechend die des Schliffs betrug nur 1·5 cm. Der Stöpsel, welcher sich auch nach dem Abkühlen von den höchsten verwendeten Temperaturen stets bequem entfernen liess, wurde von den stählernen Spiralfedern *CC* auf das Fläschchen gedrückt.

Spezielle Versuche ergaben, dass derselbe stets dieselbe Lage einnimmt, so dass Volumänderungen ausgeschlossen waren.

Die dünnwandige Capillare, deren Durchmesser etwa 0·6 mm betrug, war 11 cm lang. Dieselbe war mit einer aufgeätzten Millimeterteilung versehen. Der Zweck derselben ergibt sich ohne weiteres aus nachfolgender Beschreibung der Art und Weise, in der die Dichtebestimmungen bei hoher Temperatur ausgeführt wurden: Nachdem wir das Pyknometer, in welchem sich Silberjodid und Paraffinöl befanden, in den Thermostaten gehängt hatten, entfernten wir durch Aufsaugen in einer Capillare das Öl bis zu einer beliebigen Höhe und überliessen den Apparat während einiger Zeit sich selbst. Das am oberen Teil der inneren Capillarwand haftende Öl fliesst langsam nach, so dass der Meniscus in der Capillare zunächst steigt und sodann eine bestimmte Höhe erreicht. Der Stand wurde dann an der Millimeterteilung abgelesen. Dies konnte sehr schnell geschehen, besonders wenn man mittels eines Vorversuchs den zu erwartenden Stand ermittelt hatte. Ausserdem gelang es uns, die betreffenden Manipulationen in der Weise auszuführen, dass dabei die Capillare nur 1 bis 2 cm aus dem Öl des Thermostaten hervorragte.

Fig. 3.

Die Vorteile des Einstellens und Ablesens auf einen beliebigen Strich der Teilung liegen auf der Hand. Es lässt sich dies viel schneller und genauer ausführen, als das Einstellen auf einen bestimmten Strich, wie es mit dem in Fig. 1 abgebildeten Pyknometer bei gewöhnlicher

Temperatur geschah. Ein zweiter Vorteil der geteilten Capillare liegt in der Tatsache, dass sich die Volumänderung des Pyknometers infolge kleiner Temperaturschwankungen sofort ablesen lässt.

C. Das Eichen der Pyknometer.

34. Nach genauer Betrachtung der verschiedenen Möglichkeiten, die hier vorliegen, entschlossen wir uns, die Eichung mittels Quecksilber als Eichflüssigkeit vorzunehmen. Dies ist möglich, weil auch für hohe Temperaturen die Dichte dieser Flüssigkeit mit genügender Genauigkeit bekannt ist. Wir möchten bereits an dieser Stelle betonen, dass die Dichtebestimmungen des Silberjodids, von denen weiter unten die Rede sein wird (S. 330) und bei welchen irgendwelche Flüssigkeit nicht benutzt wurde, zu denselben numerischen Werten geführt haben. Ein Nachteil der Verwendung von Quecksilber ist, dass es Glas nicht „benetzt" und dass es ganz ausserordentlich schwer ist, einen Apparat quantitativ mit dem Metall zu füllen. Dennoch ergab die Untersuchung, dass sich, wie betont, sehr genaue Resultate erreichen liessen.

Für die Dichte des Quecksilbers bei 145·8° C nahmen wir den Wert 13·242, wie derselbe sich aus der Dichte bei 0° C (13·59545)[1]) und dem von Hoffmann und Meissner[2]) ermittelten Ausdehnungskoeffizienten berechnen lässt. Diese Forscher fanden für den mittleren Ausdehnungskoeffizienten bei $t°$ zwischen 100 und 300° C:

$$A_t = 181{\cdot}81 \cdot 10^{-6} + 3{\cdot}47 \cdot 10^{-9} t + 3{\cdot}93 \cdot 10^{-11} t^2 - 0{\cdot}2 \cdot 10^{-15} t^3.$$

Man findet:
$$d_{4^\circ}^{145{\cdot}80^\circ} = 13{\cdot}242.$$

35. Bevor wir die Eichung der Pyknometer ausführten, überzeugten wir uns zunächst davon, dass das Volumen der Apparate sich als unabhängig von der Lage der Stöpsel ergab. Dies lässt sich untersuchen, indem man bei gewöhnlicher Temperatur (30° C) eine Anzahl Messungen mit Wasser als Füllflüssigkeit ausführt und feststellt, ob sich reproduzierbare Werte ergeben. Dies war tatsächlich der Fall. Nunmehr erfolgte die Eichung mit Quecksilber bei 30° C.

Zu diesem Zwecke füllten wir eines unserer Pyknometer mit Quecksilber und stellten auf zwei verschiedene Punkte der Capillare ein. Nach jeder Einstellung wurde der Apparat gewogen. Hieraus

[1]) Thiessen und Scheel, Tätigkeitsber. d. P.T.R. 1. Februar 1897 bis Januar 1898. Z. Instrumentenkunde 18, 138. 1898. [2]) Hoffmann und Meissner, Z. Instrumentenkunde 39, 212. 1919.

ergibt sich das Volumen der Capillare zwischen zwei Strichen, sowie das Volumen des Apparates bis zum Nullpunkt, der sich etwas oberhalb des Fläschchens in der Capillare befand.

So wurde in verschiedenen Versuchen gefunden für Pyknometer *A* bei 30·00° C mit Wasserfüllung:

Volumen bis zum Nullpunkt:

26·7509 cm³ 26·7514 cm³ 26·7500 cm³.

Volumen der Capillare pro 1 cm:

0·0052 cm³ 0·0050 cm³ 0·0053 cm³.

Sodan füllten wir das Pyknometer *A* mit zweimal destilliertem Quecksilber.

Wir fanden:

Volumen bis zum Nullpunkt bei 30·00° C:

26·7505 cm³ 26·7500 cm³ 26·7501 cm³.

Volumen der Capillare pro 1 cm:

0·0052 cm³.

Die Eichungen mit Wasser und mit Quecksilber ergeben somit das nämliche Resultat.

36. Bei den Eichungen bei hoher Temperatur sind mehrere Punkte zu beachten.

Das Fläschchen und der Stöpsel sind aus der nämlichen Glassorte herzustellen, sonst findet leicht ein Zerspringen des Halses statt. Beim Erhitzen bildeten sich im Pyknometer winzige Luftblasen; auch bleibt beim Aufsetzen des Stöpsels unter dem Rande desselben häufig Luft hängen. Nach vielen vergeblichen Versuchen, dies zu vermeiden, fanden wir, dass folgender Weg zum Ziel führt: Man füllt das Fläschchen (ohne den Stöpsel) völlig mit Quecksilber, zieht über den Hals einen kurzen Gummischlauch und verbindet diesen mit der Hochvakuumölpumpe. Nachdem die Luft möglichst entfernt ist (Klopfen des Fläschchens), wiederholt man das Pumpen, während das Pyknometer im Ölbad auf 150° C erwärmt wird. Sodann bringt man den Stöpsel an seine Stelle und taucht den ganzen Apparat in Quecksilber und zwar so, dass der untere Teil der Capillare auch untergetaucht ist. In dieser Weise ist der Schliff von Quecksilber umgeben und es kann beim nunmehr wiederholten Auspumpen Luft nicht in den Apparat gelangen. Man erhitzt das Quecksilber, in dem das Pyknometer eingetaucht ist,

auf 150° C und pumpt, bis die Luft völlig entfernt ist. Die Kontrolle auf die Genauigkeit des Verfahrens liegt auf der Hand. Nur falls man bei unabhängigen Füllungen stets dasselbe Volumen bei gegebener Temperatur findet, darf man schliessen, dass die Eichung richtig ist. Dass dies bei unseren Pyknometern tatsächlich der Fall war, ergibt sich aus folgenden Zahlenwerten.

Die mittels einer Akkolade verbundenen Zahlen beziehen sich auf eine selbe Füllung bei zwei Einstellungen auf der Capillare.

Wir fanden bei 145·80° C für Pyknometer 1: Volumen bis zur Nullmarke:

Erste Füllung	25·2262 cm³
Zweite Füllung	25·2256 cm³ }
	25·2258 cm³ }
Dritte Füllung	25·2256 cm³.

Für Pyknometer 2: Volumen bis zur Nullmarke bei 145·80° C:

Erste Füllung	26·7113 cm³
Zweite Füllung	26·7116 cm³
Dritte Füllung	26·7114 cm³.

Das hier angegebene Volumen bis zur Nullmarke fanden wir durch Umrechnen des Volumens bis zu dem Striche, auf welchem die Einstellung des Quecksilbers erfolgt war, mittels des bei 145·80° C ermittelten Volumens der Capillare pro 1 cm Länge.

Die Übereinstimmung ist offenbar sehr befriedigend.

37. Es erübrigt sich, noch einige Angaben zu machen über die Art und Weise des Einstellens in der Capillare, sowie über das befolgte Wägeverfahren.

Bei unseren Vorversuchen kam es häufig vor, dass das Quecksilber, welches man auf einen bestimmten Strich der Capillare eingestellt hatte, denselben nicht wieder erreichte, wenn man das Pyknometer abkühlte und sodann im Thermostaten auf seine ursprüngliche Temperatur zurückbrachte. Stets nahm der Meniscus dann eine tiefer liegende Stelle ein. Es ist dies eine Folge des Verdampfens des Quecksilbers, welches bei 145° C nicht unbeträchtlich ist. In der Zeit, welche vergeht, bevor das Pyknometer die Temperatur des Thermostaten annimmt, beim Abkühlen ausserhalb des Thermostaten , bevor man den Apparat wägt und beim Wiederzurückbringen auf die Versuchstemperatur findet somit Verdampfen des Metalls statt. Ein Teil desselben

schlägt sich auf die kälteren Teile der Capillarwand (oberhalb des Meniscus) nieder. Infolgedessen liest man den Stand des Meniscus zu niedrig ab, während die kondensierten Tropfen mitgewogen werden.

Diesem Übelstande wurde abgeholfen, indem wir die Capillare stets ganz mit Quecksilber gefüllt hielten und erst im Momente des Einstellens (bzw. Ablesens) das Zuviel aus der Capillare entfernten.

Die Wägungen der mit Quecksilber gefüllten Pyknometer (Gesamtgewicht etwa 450 g) wurden auf einer KUHLMANNschen Waage ausgeführt, welche Herr Kollege N. SCHOORL hierselbst freundlichst zur Verfügung stellte. Dieselbe setzte uns instand, eventuell 2 kg auf 1 mg genau zu wägen. Da diese Waage nicht völlig gleicharmig war, wurden die Wägungen nach dem BORDAschen Verfahren ausgeführt. Sämtliche Gewichte waren von uns nach der von TH. W. RICHARDS[1]) beschriebenen Methode kontrolliert worden.

D. Die definitiven Versuche.

38. Nachdem nunmehr das Volumen unserer Pyknometer genau festgestellt war, ermittelten wir die Dichte unserer Pyknometerflüssigkeit. Als solche wählten wir ein Paraffinöl, das wir zuvor während 5 Stunden bei 180° C in Berührung mit Jodsilber erhitzt hatten. Dabei ergab sich, dass das Öl völlig klar blieb, das Salz praktisch nicht auflöste und keine nennenswerte Dichteänderung erleidet, wie die folgenden Versuche dartun.

Man füllte die Pyknometer 1 und 2 mit AgJ und Paraffinöl, erwärmte sie mehrmals auf 145·80° C und kühlte sodann ab, um die Apparate zu wägen. Hierauf erhitzten wir sie mehrmals auf 175° C, um das α-AgJ in die β-Form zu überführen. Nach diesen Manipulationen entnahmen wir den Apparaten mittels einer kleinen Pipette eine gewisse Menge des Öls und brachten es in zwei Pyknometer (Inhalt etwa 5·5 cm³). Wir fanden für dessen Dichte jetzt:

$$d_{4^\circ}^{30\cdot00^\circ} = \begin{matrix} 0\cdot86268 \\ 0\cdot86266, \end{matrix}$$

während wir für die Dichte des Öls aus unserer Vorratsflasche gefunden hatten:

$$d_{4^\circ}^{30\cdot00^\circ} = 0\cdot86250.$$

---

[1]) TH. W. RICHARDS, Z. physikal. Chem. **33**, 605. 1900.

Für die Dichte des Paraffinöls bei 145·80° C ergab sich:

$$d_{4^\circ}^{145\cdot80^\circ} = \begin{cases} 0\cdot78891 \text{ (Pykn. 1)} \\ 0\cdot78896 \text{ („ 1).} \\ 0\cdot78889 \text{ (Pykn. 2)} \\ 0\cdot78891 \text{ (Pykn. 2).} \end{cases}$$

39. Bevor wir zu den definitiven Dichtebestimmungen des Jodsilbers schritten, überzeugten wir uns zunächst durch spezielle Versuche, dass das Salz tatsächlich von dem Paraffinöl „benetzt" wird. Zu diesem Zwecke ermittelten wir die Dichte zweier Präparate (IID und IIE, vgl. S. 307), welche mit Toluol als Füllflüssigkeit ergeben hatten:

$$\text{IID: } d_{4^\circ}^{30\cdot00^\circ} = \begin{matrix} 5\cdot68^1 \\ 5\cdot68^9 \end{matrix} \quad \text{und} \quad \text{IIE: } d_{4^\circ}^{30\cdot00^\circ} = \begin{matrix} 5\cdot68^0 \\ 5\cdot68^5. \end{matrix}$$

Mit Paraffinöl als Füllflüssigkeit fanden wir:

$$d_{4^\circ}^{30\cdot00^\circ} = \begin{matrix} 5\cdot68^2 \\ 5\cdot67^6. \end{matrix}$$

Obwohl wir also mit anderen Apparaten und anderen Flüssigkeiten gearbeitet hatten, war das Ergebnis praktisch dasselbe.

40. Nunmehr ermittelten wir die Dichte unseres Silberjodids bei 145·80° C. Die Pyknometer wurden langsam auf 130° C in einem kleinen Ölbad erwärmt und sodann in den Thermostaten (145·80° C) überführt.

Nach dem Entfernen eines Teils des Paraffinöls aus der Capillare wurde der Stand des Meniscus abgelesen. Wenn derselbe sich während 45 Minuten nicht mehr änderte, entfernte man das Pyknometer aus dem Thermostaten, liess es an der Luft abkühlen und reinigte es äusserlich vorsichtig mit einem Seidenlappen. Flüssigkeiten (wie Benzin oder Benzol) wurden bei der Reinigung nicht verwendet.

So wurde für das *α-AgJ* gefunden:

$$d_{4^\circ}^{145\cdot80^\circ} = \begin{matrix} 5\cdot68^8 \text{ (Pykn. 1)} \\ 5\cdot68^5 \text{ („ 1).} \end{matrix}$$

Nach jeder Bestimmung drehten wir den Stöpsel in dem Halse des Pyknometers, um festzustellen, dass derselbe nicht unbeweglich geworden war. Man erreicht hiermit gleichzeitig, dass der Stöpsel bei jedem neuen Versuch in eine neue Lage kommt. Dass wir dessen ungeachtet stets dieselben Werte fanden, beweist die Brauchbarkeit der Pyknometer.

41. Wir wandelten nun das α-Präparat in die β-Modifikation um. Diese Umwandlung wurde in den Pyknometern vorgenommen. Der Vollständigkeit halber sei daran erinnert, dass das Präparat, welches sich in den Pyknometern befand, noch stets als α-AgJ vorhanden war, da es vor dem Füllen der Apparate als solches vorhanden und seitdem nicht über den Umwandlungspunkt erhitzt worden war.

Um die Umwandlung $\alpha \rightarrow \beta$ auszuführen, brachten wir das Pyknometer mit Inhalt in ein mit Paraffinöl gefülltes Becherglas und erhitzten während $1^1/_2$ Stunden auf 170° C.

Beim nachherigen Abkühlen (bis 155° C beliessen wir das Pyknometer in dem Becherglas und überführten es sodann in den Thermostaten) floss frisches Paraffinöl aus einem kleinen Trichter nach, den wir auf die Capillare des Pyknometers setzten.

So fanden wir:

$$d_{4^\circ}^{145\cdot80^\circ} = 6\cdot01^{2} \text{ (Pykn. 1).}$$

Sofort nach dem Wägen (das Pyknometer war während etwa 1 Stunde unterhalb 145·80° C gewesen), brachten wir das Instrument wieder auf 145·80° C und fanden:

$$d_{4^\circ}^{145\cdot80^\circ} = 5\cdot68^{5} \text{ (Pykn. 1).}$$

Da dies der Dichte des α-AgJ bei der Umwandlungstemperatur entspricht, können wir schliessen, dass die β-Modifikation sich schnell und vollständig in die α-Form umgewandelt hatte. Nachdem das Pyknometer 1 mit Inhalt (α-AgJ) während 1 Stunde auf 155° C erwärmt war, fanden wir:

$$d_{4^\circ}^{145\cdot80^\circ} = 6\cdot00^{9} \text{ (Pykn. 1).}$$

Obwohl wir jetzt während kürzerer Zeit und auf eine niedrigere Temperatur als vorher erhitzt hatten, finden wir für die Dichte denselben Wert.

Auf Grund dieser Tatsachen schliessen wir, dass der Inhalt des Pyknometers sich beide Male quantitativ in die β-Form umgewandelt hat. Nach dem Abkühlen unterhalb 145·80° C und nachfolgendem Erwärmen auf diese Temperatur ergab sich

$$d_{4^\circ}^{145\cdot80^\circ} = 5\cdot68^{5} \text{ (Pykn. 1).}$$

Mittels des Pyknometers 2 ergab sich für die Dichte des α-AgJ

$$d_{4^\circ}^{145\cdot80^\circ} = 5\cdot68^{3} \text{ (Pykn. 2).}$$

Dieses Produkt wandelten wir in β-*AgJ* um durch Erhitzen auf 170° C, bis die Umwandlung schnell verlief und darauffolgendem Erhitzen auf 155° C während $1^1/_2$ Stunden. Es ergab sich:

$$d_{4^\circ}^{145{\cdot}80^\circ} = 6{\cdot}00^{6} \text{ (Pykn. 2).}$$

Nachdem das Pyknometer (während des Wägens usw.) während 2 Stunden auf Zimmertemperatur gewesen war, brachten wir es in den Thermostaten auf 145·80 C und fanden:

$$d_{4^\circ}^{145{\cdot}80^\circ} = 5{\cdot}68^{1} \text{ (Pykn. 2).}$$

42. In Tabelle 6 fassen wir die Ergebnisse der Dichtebestimmungen zusammen:

Tabelle 6. Dichtebestimmungen am *AgJ*.

Pyknometer 1		Pyknometer 2	
α-*AgJ*: $d_{4^\circ}^{30{\cdot}00^\circ}$ =	$5{\cdot}68^{2}$	α-*AgJ*: $d_{4^\circ}^{30{\cdot}00^\circ}$ =	$5{\cdot}67^{6}$
$d_{4^\circ}^{145{\cdot}80^\circ}$ =	$5{\cdot}68^{8}$ $5{\cdot}68^{5}$ $5{\cdot}68^{5}$ $5{\cdot}68^{5}$	$d_{4^\circ}^{145{\cdot}80^\circ}$ =	$5{\cdot}68^{3}$ $5{\cdot}68^{1}$
β-*AgJ*: $d_{4^\circ}^{145{\cdot}80^\circ}$ =	$6{\cdot}01^{2}$ $6{\cdot}00^{9}$	β-*AgJ*: $d_{4^\circ}^{145{\cdot}80^\circ}$ =	$6{\cdot}00^{6}$

Aus diesen Messungen finden wir als Mittel für

$$\alpha\text{-}AgJ\text{: } d_{4^\circ}^{145{\cdot}80^\circ} = 5{\cdot}68^{5} \qquad \beta\text{-}AgJ\text{: } d_{4^\circ}^{145{\cdot}80^\circ} = 6{\cdot}00^{9}.$$

Die spezifischen Volumina der beiden Modifikationen sind also bei der Umwandlungstemperatur (145·80° C):

Für α-*AgJ*: $0{\cdot}1759^{0}$; für β-*AgJ*: $0{\cdot}1664^{2}$.

Hieraus ergibt sich für die gesuchte Volumänderung bei 145·80° C

$$\Delta v = -\,\mathbf{0{\cdot}0094^{8}}\ \mathrm{cm^3/g}.$$

43. Aus den in diesem Kapitel mitgeteilten Untersuchungen lassen sich ausserdem noch folgende Schlüsse ziehen:

1. Bei Verwendung des beschriebenen Pyknometers und Paraffinöl als Füllflüssigkeit lassen sich sowohl bei gewöhnlichen, wie bei hohen Temperaturen genaue Dichtebestimmungen des Silberjodids ausführen. Die Genauigkeit der Messungen bei hohen Temperaturen ist fast dieselbe wie die bei gewöhnlicher Temperatur.

2. Obwohl das α-*AgJ* während verschieden langer Zeit und bei verschiedenen Temperaturen oberhalb des Umwandlungspunktes erhitzt wurde, finden wir mit verschiedenen Pyknometern dieselbe Dichte

für das gebildete β-*AgJ*. Offenbar hat sich die Umwandlung $\alpha \rightarrow \beta$ unter den beschriebenen Verhältnissen vollständig vollzogen.

3. Die Umwandlung $\beta \rightarrow \alpha$ findet schnell und vollständig statt, falls dieselbe bei einem gegebenen Präparate nur einmal vollständig stattgefunden hat.

Sechstes Kapitel.

Bestimmung der Volumänderung bei der Umwandlung α-*AgJ* $\rightleftarrows$ β-*AgJ* bei der Umwandlungstemperatur nach einem direkten Verfahren.

A. Vorläufige Bestimmungen.

44. Auch das nunmehr zu beschreibende, direkte Verfahren zur Bestimmung der Volumänderung, welche bei der Umwandlungstemperatur die Umwandlung α-*AgJ* $\rightleftarrows$ β-*AgJ* begleitet, wurde seinerzeit von Ernst Cohen und Kooy[1]) mit gutem Erfolg beim Ammoniumnitrat verwendet. Dasselbe gestaltet sich wie folgt:

Man gibt eine genau gewogene Menge des Salzes in der α-Form in ein Dilatometer und ermittelt bei der Umwandlungstemperatur den Stand der Füllflüssigkeit in der Capillare des Dilatometers. Sodann wandelt man bei beliebiger Temperatur die α-Modifikation quantitativ in die β-Form um und ermittelt aufs neue bei der Umwandlungstemperatur den Stand der Flüssigkeit in der Capillare. Nunmehr ermittelt man durch Ausmessen mit Quecksilber das Volumen der Capillare, welches zwischen den beiden Punkten liegt, bei welchen die Füllflüssigkeit sich bei der Umwandlungstemperatur einstellte. Dividiert man dieses Volumen durch die Anzahl Gramme der im Dilatometer vorhandenen festen Substanz, so wird die gesuchte Volumänderung pro Gramm bekannt. Wir gaben in ein Dilatometer 95 g unseres Präparats IB (vgl. S. 303), sowie 30 g IC (vgl. S. 304), schmolzen eine Capillare an und füllten das Instrument nach dem Entfernen der Luft mit Paraffinöl. Sodann erhitzten wir das α-*AgJ* zunächst auf 185° C, dann während $1^1/_2$ Stunden auf 165° C. Nachdem das Dilatometer die Temperatur des Thermostaten (145·80° C) angenommen hatte, lasen wir den Stand der Flüssigkeit in der Capillare ab (39·0). Sodann machten wir die Umwandlung rückgängig durch Abkühlen des Dilatometers während $^1/_2$ Stunde. Jetzt stellte sich der Meniscus (bei 145·80° C) bei 426·0 ein. Wir wiederholten diese Manipulationen mehrere Male und fanden (vgl. Tabelle 7):

---

[1]) Ernst Cohen und Kooy, Z. physikal. Chem. **109**, 81. 1924.

Tabelle 7.

Umwandlung α-$AgJ \rightleftarrows \beta$-$AgJ$ bei 145·80° C.

Versuchsnummer	α-AgJ wandelt sich um durch	Stand der Flüssigkeit	β-AgJ wandelt sich um durch	Stand der Flüssigkeit
1	1 Stunde Erhitzen auf 160° C	308·5	3/4 Stunden bei Zimmertemperatur	596·5
2	3/4 Stunden Erhitzen auf 170° C	333·2	2 Stunden bei Zimmertemperatur	700·5
3	1 1/2 Stunden Erhitzen auf 170° C	321·0	2 Stunden bei Zimmertemperatur	704·5

45. Bei diesen Versuchen ermittelten wir zuerst den Stand der Flüssigkeit, wenn das Dilatometer die β-Modifikation enthielt. Dann befand sich der Meniscus in der geringsten Distanz von der Kugel des Dilatometers.

Wir verfuhren absichtlich in dieser Art und Weise auf Grund folgender Überlegung: Würde man zuerst die Beobachtungen am α-Jodid ausgeführt haben, so hätte die Möglichkeit vorgelegen, dass während der bei der Umwandlung $\alpha \rightarrow \beta$ eintretenden Volumabnahme Öl an der Capillarwand haften geblieben wäre; dies hätte selbstverständlich zu Fehlern in der zu bestimmenden Volumänderung geführt.

46. Wir schnitten nunmehr die Capillare von der Kugel ab und reinigten erstere innen mit Benzol und Petroleumäther. Sodann füllten wir dieselbe mit Quecksilber möglichst genau zwischen den Punkten, an welchen sich in den Versuchen die Flüssigkeit eingestellt hatte. Man ermittelte die Länge sowie die Temperatur der betreffenden Quecksilbersäule.

Hierauf drückten wir das Quecksilber mittels eines Pressballons in ein gewogenes Wägeglas und bestimmten das Gewicht des Metalls. Jede Messung wurde noch einmal wiederholt. So fanden wir für die Volumänderung bei 145·80° C pro Gramm Silberjodid:

Versuch 1 — 0·0089 cm^3
— 0·0089 „
Versuch 2 — 0·0092 „
— 0·0092 „
Versuch 3 — 0·0091 „
— 0·0091 „
Versuch 4 — 0·0091 „
— 0·0091 „

Aus der Tatsache, dass für ein und denselben Trajekt übereinstimmende Werte gefunden waren, lässt sich schliessen, dass das Ausmessen mit Quecksilber nicht zu grösseren Fehlern führte.

Da aber die hier gefundenen Volumänderungen pro Gramm AgJ kleiner sind als die, welche wir oben (§ 42) mittels der Dichtebestimmungen fanden, lässt sich die Auffassung verteidigen, dass die Umwandlungen $\alpha \rightarrow \beta$ bzw. $\beta \rightarrow \alpha$ hier nicht quantitativ stattgefunden haben.

47. Um dies näher zu untersuchen, verfuhren wir folgenderweise:

Die Capillare wurde wieder an die Kugel geschmolzen; sodann wiederholten wir die Umwandlung des α-Jodids in die β-Form und umgekehrt. Zunächst erhitzten wir während 6 Stunden auf 160° C. Der Stand der Flüssigkeit (bei 145·80° C) ergab sich zu 224·0.

Man entfernte das Dilatometer aus dem Thermostaten und überliess es bei 110° C während 6 Stunden sich selbst. Der Stand der Flüssigkeit (bei 145·80° C) war dann 607·0.

Sofort darauf erhitzten wir während 6 Stunden auf 160° C und fanden nunmehr, dass die Flüssigkeit sich (bei 145·80° C) auf 229·7 einstellte. Auch jetzt gelangt man also zu stets wechselnden Werten, obwohl mit grosser Gewissheit angenommen werden durfte, dass die betreffenden Umwandlungen sich quantitativ vollzogen hatten. Es lässt sich hieraus der Schluss ziehen, dass die Ursache der genannten Abweichungen in der Tatsache liegt, dass der Teil der Capillare, welche aus dem Thermostaten herausragte, grösseren Temperaturänderungen ausgesetzt war. Dieser Fehler liess sich in den definitiven Messungen umgehen, indem wir den ganzen Apparat samt Capillare auf konstanter Temperatur hielten.

B. Definitive Bestimmungen.

1. Der verwendete Apparat.

48. Sämtliche Schwierigkeiten wurden beseitigt durch Benutzung des in Fig. 4 (auf etwa $^1/_5$ der wahren Dimension) abgebildeten Apparates, der sich ganz in das Öl des Thermostaten eintauchen liess.

Die Capillaren CD und EF waren mit aufgeätzter Millimeterteilung versehen. Da wir das Volumen von CD und EF zwischen zwei Teilstrichen kennen mussten, eichten wir das Rohr, bevor es an die Kugel B geschmolzen wurde. Vor dem Anschmelzen bestand der Apparat also

aus zwei Teilen: der Kugel und dem oberen Teil. Letzterer wurde zunächst an seinem unteren Ende zugeschmolzen. Die Stücke *EF* und *CD* waren 10 cm lang.

Man füllt (bei 145·80° C) die Capillare unterhalb *CD* bis zu einer Stelle, wo sich die Teilung bereits befindet, mit Quecksilber und wägt das Ganze.

Sodann füllt man weiter Quecksilber ein und eicht den Teil zwischen *C* und *D* bei der genannten Temperatur. Ist das Volumen pro Millimeter zwischen *C* und *D* bekannt geworden, so eicht man die kleine Kugel und sodann die Teilung *EF*.

Nach dem Eichen wird die Capillare an die grosse Kugel *B* geschmolzen, welche wir zuvor mit einer genau gewogenen Menge Jodsilber beschickt hatten.

Wir füllten den Apparat mit Paraffinöl, nachdem derselbe an der Hoch-Vakuumölpumpe evakuiert worden war und erwärmten ihn dabei auf 100° C. Unsere vorläufigen Messungen über die Volumänderung, welche die Umwandlung des Jodsilbers begleitet, setzten uns instand, der kleinen Kugel a priori die geeignete Dimension zu geben.

Fig. 4.

Wir fanden bei den Eichungen (bei 145·80° C):

Volumen von *FE* pro Zentimeter:

$$\left.\begin{array}{l}0{\cdot}03627\ \mathrm{cm}^3\\0{\cdot}03599\ \mathrm{cm}^3\\0{\cdot}03596\ \mathrm{cm}^3\end{array}\right\}\ \text{Mittel } 0{\cdot}03607.$$

Für die Teilung von *CD* ergab sich pro Zentimeter:

$$\left.\begin{array}{l}0{\cdot}03523\ \mathrm{cm}^3\\0{\cdot}03527\ \mathrm{cm}^3\\0{\cdot}03521\ \mathrm{cm}^3\end{array}\right\}\ \text{Mittel } 0{\cdot}03524,$$

während der Inhalt der kleinen Kugel gefunden wurde, zu:

1·09108 cm³
1·09108 cm³.

Der Nullpunkt der Skala befand sich auf *CD* etwas unterhalb der kleinen Kugel.

2. Bestimmung der Volumänderung bei der Umwandlung α-*AgJ* ⇄ β-*AgJ* bei der Umwandlungstemperatur (145·80° C).

49. In der Kugel *B* befanden sich 130·00 g α-*AgJ*, ein Gemisch der Präparate IB und IC (vgl. §§ 18 und 19).

Erster Versuch.

Durch Erwärmen während 4 Stunden auf 160° C wandelten wir unser Salz in die β-Modifikation um. Sodann brachten wir den Apparat in den Thermostaten (145·80° C) und saugten soviel Öl aus der Capillare, dass der Meniscus in der oberen Hälfte von *CD* stand. Mittels eines winzigen Baumwollebausches reinigte man die innere Wand der Capillare *EF* und die der kleinen Kugel aufs sorgfältigste.

Der Stand der Flüssigkeit in *CD* war nunmehr —0·18 (in Zentimeter). Sodann nahmen wir den Apparat aus den Thermostaten und überliessen ihn während 12 Stunden sich selbst bei Zimmertemperatur. Wir brachten ihn dann wieder in den Thermostaten (145·80° C). Stand der Flüssigkeit in *EF*, nachdem das Temperaturgleichgewicht wieder erreicht war: 3·55. Hieraus ergibt sich für die gesuchte Volumänderung pro Gramm:

$$-0{\cdot}0094^{3}\ \text{cm}^{3}.$$

Zweiter Versuch.

Nachdem wir 50 Minuten auf 150° C erhitzt hatten, war der Stand in *CD* (bei 145·80° C) —0·60. Nach 2stündigem Abkühlen auf Zimmertemperatur und darauffolgendem Zurückbringen in den Thermostaten (145·80 °C) ergab sich, dass das Öl im Dilatometer die obere Capillare nicht erreichte. Die Umwandlung $\alpha \rightarrow \beta$ war somit unvollständig gewesen.

Dritter Versuch.

Es wurde während $5^1/_2$ Stunden auf 165° C erhitzt. Stand in *CD* (bei 145·80° C) —0·20.

Nach 12stündigem Abkühlen bei Zimmertemperatur war der Stand in *EF* (bei 145·80° C.) 3·48.

Hieraus ergibt sich für die gesuchte Volumänderung pro Gramm:

$$-0{\cdot}0094^{1}\ \text{cm}^{3}.$$

Vierter Versuch.

Das Dilatometer wurde während $7^1/_2$ Stunden auf 160° C erhitzt. Stand in *CD* (bei 145·80° C) —0·10. Nachdem der Apparat während 30 Minuten auf Zimmertemperatur gewesen war, ergab sich der Stand in *EF* (bei 145·80° C) zu 3·65. Daraus berechnet sich die gesuchte Volumänderung pro Gramm zu

$$-0{\cdot}0094^{3}\ \text{cm}^{3}.$$

Offenbar genügte diese kurze Abkühlung vollständig zur quantitativen Umwandlung.

50. Zusammenfassend, lieferten unsere Versuche für die Volumänderung, welche den Übergang des *α-AgJ* in *β-AgJ* bei der Umwandlungstemperatur (145·80° C) begleitet:

$$\left.\begin{array}{l} -0{\cdot}0094^3\ \mathrm{cm^3/g} \\ -0{\cdot}0094^1\ \ \text{,,} \\ -0{\cdot}0094^3\ \ \text{,,} \end{array}\right\}\ \text{Mittel}\ -0{\cdot}0094^2\ \mathrm{cm^3/g}.$$

Dieses Ergebnis befindet sich in befriedigender Übereinstimmung mit dem oben (S. 324) nach der ersten Methode gefundenen

$$-0{\cdot}0094^8\ \mathrm{cm^3/g}.$$

Überlegt man, dass die ermittelte Volumänderung erhalten wurde an chemisch reinen Präparaten, nach verschiedenen Methoden, während die Zeiten des Erhitzens, sowie die verwendeten Mengen sehr verschiedene waren, so dürfen wir schliessen, dass der gefundene Wert sich tatsächlich auf chemisch und physikalisch reines Jodsilber bezieht[1]).

51. Dieses Ergebnis wird unterstützt durch Untersuchungen, die Herr Doctorand H. L. Bredée im van 't Hoff-Laboratorium über den gleichen Gegenstand ausführte. Derselbe ermittelte auf pyknometrischem Wege die Dichte eines zuvor geschmolzenen chemisch reinen Präparats von Jodsilber (welches somit auch physikalisch rein war), wobei Xylol als Pyknometerflüssigkeit verwendet wurde.

Es ergab sich: $d_{4^\circ}^{30\cdot00^\circ} = \begin{array}{l} 5{\cdot}68^0 \\ 5{\cdot}68^0. \end{array}$

Unter Zugrundelegung dieses Wertes ermittelte er unter Verwendung des von C. J. Smith[2]) beschriebenen Differentialvolumenometers die Volumänderung, welche die Umwandlung $\alpha \rightarrow \beta$ bei 145·80° C begleitet.

Herr Bredée, der uns freundlichst seine Zahlenwerte zur Verfügung stellte, fand:

$$\alpha\text{-}AgJ\colon\ d_{4^\circ}^{145\cdot80^\circ} = 5{\cdot}68^0$$
$$\beta\text{-}AgJ\colon\ d_{4^\circ}^{145\cdot80^\circ} = 6{\cdot}00^3,$$

woraus sich (bei 145·80° C) die gesuchte Volumänderung ergibt zu:

$$-0{\cdot}0094^5\ \mathrm{cm^3/g},$$

---

1) Über die physikalische Reinheit unserer Präparate vgl. unten § 56.
2) C. J. Smith, Proc. Royal Soc., London A 115, 554. 1927.

das ist in völliger Übereinstimmung mit unseren Messungen. Es sei noch bemerkt, dass bei den BREDÉEschen Versuchen die Substanz nicht mit irgendwelcher Flüssigkeit in Berührung war, sondern ausschliesslich mit Luft.

Siebentes Kapitel.

Ältere Untersuchungen über die Volumänderung, welche bei der Umwandlungstemperatur den Vorgang α-$AgJ \rightleftarrows \beta$-$AgJ$ begleitet.

52. Nachstehende Tabelle 8 enthält eine Zusammenstellung der Werte, welche die verschiedenen Forscher auf diesem Gebiete für die oben genannte Volumänderung fanden:

Tabelle 8. Volumänderung, welche die Umwandlung α-$AgJ \rightleftarrows \beta$-$AgJ$ bei der Umwandlungstemperatur begleitet.

Autorname	Volumänderung in cm^3/g
RODWELL[1]) (1882)	— 0·0034[1])
MALLARD und LE CHATELIER[2]) (1884)	— 0·0193
TAMMANN[3]) (1911)	— 0·0100
BENEDICKS[4]) (1912)	— 0·0091
BRIDGMAN[5]) (1915)	— 0·0086
COHEN und VAN DOBBENBURGH direktes Verfahren	— 0·0094[2]
Dieselben indirektes Verfahren	— 0·0094[8]
BREDÉE Volumenometrisch	— 0·0094[5]

Da keiner der fünf erstgenannten Autoren seine Präparate auf physikalische Reinheit prüfte (es waren ja zu jener Zeit, als die betreffenden Studien ausgeführt wurden, die hier obwaltenden Erscheinungen noch nicht bekannt), lohnt es sich kaum der Mühe, bei jenen Untersuchungen länger zu verweilen[6]).

---

[1]) TAMMANN (vgl. Anm. 3) und BAKHUIS ROOZEBOOM, Die heterogenen Gleichgewichte vom Standpunkt der Phasenlehre **1**. 128, Braunschweig 1901 geben den Wert — 0·0024 an; es war uns nicht möglich, diesen Wert aus RODWELLS Daten abzuleiten. Wir berechnen etwa — 0·0034. BRIDGMAN (vgl. Fußnote 5) gibt an: „0·0028 cm^3 per gm. which I have deduced with rather questionable assumptions from data of RODWELL.“ [2]) Ausführliche Literaturangaben bis einschliesslich 1892 bei W. SCHWARZ, gekrönte Preisschrift. S. 27ff. Göttingen 1892. [3]) TAMMANN, WIED. Ann. Phys. **68**, 629. 1899. Z. physikal. Chem. **75**, 733. 1911. [4]) BENEDICKS, J. Iron Steel Inst. London **86**, (2) 247. 1912. [5]) BRIDGMAN, Proc. Amer. Acad Arts Sciences **51** (2), 55. 1915. [6]) Eine ausführliche Besprechung jener Arbeiten findet man bei W. J. D. VAN DOBBENBURGH, Dissertation. Utrecht 1928.

53. Nur einige wenige Bemerkungen mögen hier Platz finden.

In seiner ersten Arbeit über das Zustandsdiagramm des Silberjodids verwendete TAMMANN[1]) für Δv den Wert —0·0024 cm³/g, ohne die Quelle anzugeben, welcher dieser Wert entstammt. Mittels desselben und unter Zugrundelegung der von BELLATI und ROMANESE[2]) ermittelten Umwandlungswärme (6·25 Grammkalorien/g) berechnet er dann aus der CLAPEYRONschen Gleichung $\frac{dT}{dp}$ zu —0·00378 Grad/Atm. Da er selbst experimentell dafür den Wert —0·01473 Grad/Atm. gefunden hatte, äusserte er sich wie folgt: „Der Unterschied ist sehr bedeutend. Es ist der erste Fall, in dem die bekannte Differentialgleichung der Schmelzkurve scheinbar versagt. Gesetzt, die beiden Modifikationen des Jodsilbers bildeten Mischkristalle, so wäre die Abweichung verständlich, wenn eine der Modifikationen sich mit einer an ihr gesättigten Lösung im Gleichgewicht befindet. Jedem Punkte der Schmelzkurve entspräche eine gesättigte Lösung bestimmter Konzentration, die vom Druck und der Temperatur abhängt. Dann wäre das Gleichgewicht ein vollständiges, worauf die Resultate hinweisen."

Heute ist die Sachlage eine andere, da es wohl feststeht, dass der Wert — 0·0024, auch der von uns aus RODWELLS Messungen berechnete — 0·0034 unrichtig ist.

54. In seiner zweiten Arbeit über das Jodsilber fand TAMMANN[3]) für Δv den Wert —0·0100 cm³/g, aber auch dieser dürfte dem Tatbestande nicht entsprechen. Zwar berechnet TAMMANN $\frac{dT}{dp}$ (jetzt aber mit der von MALLARD und LE CHATELIER gefundenen Umwandlungswärme 6·8 Grammkalorien/g) zu —0·0153°, welcher Wert nicht allzu sehr von dem experimentell gefundenen —0·0147° abweicht, aber da es sich hier um willkürlich herausgegriffene Zahlenwerte handelt, deren Genauigkeit der Kritik wohl nicht standhalten dürfte, liegt es auf der Hand, dass es einer Neubearbeitung der Verhältnisse beim Jodsilber an chemisch und physikalisch reinem Material not tut.

55. Bemerkenswert ist schliesslich, dass TAMMANN experimentell $\frac{dT}{dp}$ zu —0·01473 Grad/Atm. bestimmte, einem Wert, der mit dem von

---

[1]) TAMMANN, WIED. Ann. Phys. 68, 629. 1899. Speziell S. 643. [2]) BELLATI und ROMANESE, Trans. Roy Soc. London (3) 173, 1169. 1882. [3]) TAMMANN, Z. physikal. Chem. 75, 733. 1911.

BRIDGMAN gefundenen (—0·0146) gut übereinstimmt. Bei dieser Bestimmung ist die Benutzung eines physikalisch unreinen Präparats nicht allein nicht störend, sondern kann einen gewissen Vorteil bieten, da das gleichzeitige Vorhandensein von zwei Modifikationen etwaigen Verzögerungen in der Umwandlung vorzubeugen imstande ist.

Achtes Kapitel.

Die physikalische Reinheit des verwendeten Silberjodids.

56. Während wir die Behandlung der Frage, inwiefern andere physikalisch-chemische Konstanten des Silberjodids bisher an chemisch und physikalisch reinen Objekten ermittelt wurden, sowie auch die Beschreibung und Diskussion gewisser eigentümlicher Erscheinungen, welche wir am Silberjodid beobachteten, auf später verschieben, soll hier zum Schlusse die Frage erörtert werden, inwiefern die Objekte, welche wir bei unseren Bestimmungen der Volumänderung, welche bei 146° C auftritt, benutzten, physikalisch rein waren.

Herr Dr. N. H. KOLKMEIJER war so freundlich, mit dem einen von uns (VAN DOBBENBURGH) unter Mitwirkung von Herrn chem. doct. H. A. BOEKENOOGEN eine eingehende röntgenographische Untersuchung auszuführen[1]).

Diese ergab, im Zusammenhang mit einer weiteren Untersuchung mittels des Polarisationsmikroskops, dass das von uns verwendete Präparat tatsächlich physikalisch rein war[2]).

Zusammenfassung.

1. Es wurde darauf hingewiesen, dass in der Literatur zahlreiche Ergebnisse vorlagen, die darauf deuteten, dass man bisher bei der Bestimmung der physikalisch-chemischen Konstanten des Silberjodids mit Gemischen mehrerer Modifikationen dieses Stoffs statt mit physikalisch reinen Objekten gearbeitet hatte. Wir haben deshalb zunächst ein Präparat dargestellt, das chemisch und physikalisch rein war.

2. Die dazu verwendeten Verfahren wurden beschrieben.

3. Es ergab sich, dass aus Lösungen präzipitiertes AgJ meistens aus einem Gemisch mehrerer Modifikationen besteht; die Stabilisierung

[1]) Verslagen Kon. Akad. v. Wetensch. te Amsterdam **37**, 481. 1928. [2]) Auf Grund der röntgenographischen Versuche wäre die in § 1, S. 290 mit dem Namen α-AgJ belegte Modifikation nicht hexagonal, sondern (wie auch das β-AgJ) regulär.

findet nur äusserst langsam statt, wenn nicht besondere Massnahmen getroffen werden.

4. Aus derartigen Gemischen lässt sich durch Erwärmen mit einer wässerigen Chlorcalciumlösung bzw. durch Schmelzen der festen Substanz, ein physikalisch reines Objekt erzeugen. Hat die Umwandlung nach beiden Richtungen einmal stattgefunden, so scheint eine Verzögerung in der Stabilisierung nicht mehr einzutreten.

5. Nachdem die Umwandlungstemperatur von zwei der Modifikationen des Jodids (145·80° C bei 1 Atm. Druck) festgestellt war, studierten wir nach mehreren Verfahren die Volumänderung, welche die betreffende Umwandlung bei jener Temperatur begleitet. Sämtliche Verfahren lieferten dafür den Wert $-0{\cdot}0094^5$ cm³/g.

Die bisher dafür ermittelten Werte weisen Abweichungen auf, welche in manchen Fällen mehrere Hunderte Prozente betragen.

Utrecht, van 't Hoff-Laboratorium.
April 1928.

Über die Zeitfunktion der Lichtstrahlung des aktiven Stickstoffs.

Von

A. Koenig und G. H. Klinkmann[1]).

(Mit 8 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 10. 4. 28.)

Es ist bekannt, dass viele Gase nach Durchgang einer leuchtenden elektrischen Entladung auch im stromlosen Zustand noch eine Zeitlang phosphorescieren oder nachleuchten. Bei zusammengesetzten Gasen hat man dieses Phänomen als Chemiluminescenz gedeutet, als eine die chemischen Reaktionen begleitende Leuchterscheinung. Bei elementaren Gasen hielt man es früher für unmöglich, bzw. man führte es, wenn es zu beobachten war, auf Verunreinigungen zurück. Die Behauptung von R. J. Strutt (jetzt Lord Rayleigh) im Jahre 1911, dass das goldgelbe Nachleuchten in Stickstoff von niedrigem Gasdruck, welches bereits seit langer Zeit bekannt und von verschiedenen Forschern studiert worden war, nicht einer Verunreinigung, sondern dem Stickstoff selbst zukäme, der in der Strombahn in chemisch aktive Atome zerlegt würde, musste daher zunächst Zweifel auslösen und Widerspruch erregen. Dies geschah auch, obwohl bereits 40 Jahre früher von spektroskopischer Seite auf die Möglichkeit der Bildung alletroper Modifikationen elementarer Gase oder ihrer Dissoziation in freie Atome hingewiesen worden war. Diesbezügliche Andeutungen finden sich bei Plücker und Hittorf, bei Lecoq de Boisbaudran[2]), sowie bei Dubrunfaut[3]). Percival Lewis[4]), der als Mitarbeiter von E. Warburg das Nachleuchten des Stickstoffs eingehend studierte, hat seine Meinung über die Natur desselben mehrmals gewechselt; erst Strutt sprach mit voller Bestimmtheit aus, dass das Nachleuchten dem Stickstoff selbst eigentümlich sei, und zeigte durch eine Anzahl eindrucksvoller Versuche, dass ein gewisser Parallelismus zwischen der

---

[1]) Im Auszug vorgetragen von A. Koenig bei der Tagung der südwestdeutschen Chemiedozenten in Frankfurt a. M. am 2. Oktober 1927. Z. angew. Chem. **40**, 1242. 1927. [2]) Lecoq de Boisbaudran, C. r. **69**, 1189. 1870. [3]) Dubrunfaut, C. r. **70**, 448. 1870. [4]) Percival Lewis, Ann. Phys. **2**, 459. 1900. Physikal. Ztschr. **5**, 546. 1904. Ann. Phys. **12**, 1101. 1904. Physical Review **18**, 125. 1904. Astrophys. Journ. **12**, 8. 1900. **20**, 49. 1904. Philos. Mag. (6) **25**, 832. 1913.

chemischen Aktivität des elektrisch erregten Gases und der Intensität des Nachleuchtens in demselben besteht.

Die Versuche von STRUTT[1]) eignen sich besonders zur Demonstration, wenn man über eine genügend leistungsfähige Saugpumpe und eine nicht zu schwache Stromquelle zum Betriebe der elektrischen Entladung verfügt, und wenn man Stickstoff verwendet, der möglichst weitgehend gereinigt ist. Bei einem Gasdruck von 1 bis 20 mm *Hg* und einer Strömungsgeschwindigkeit von einigen Metern in der Sekunde lässt sich in der Saugleitung zwischen Entladungsgefäss und Pumpe das Nachleuchten im Gase auf lange Strecken bequem beobachten, man kann dem nachleuchtenden Gase Stoffe in den Weg legen oder mit ihm mischen, welche die Leuchterscheinung verändern, sie auslöschen, neues Licht aussenden und auch mit dem Stickstoff chemisch reagieren. Die besondere chemische Reaktionsfähigkeit oder Aktivität des nachleuchtenden Stickstoffs, welche sich z. B. durch Reaktion mit Quecksilber unter Bildung eines endothermen Nitrids, durch Zersetzung von Stickoxyd oder durch Umsatz mit Kohlenwasserstoffen unter Blausäurebildung kundgibt, wurde bald auch von anderer Seite bestätigt[2]), so dass die heute allgemein übliche Bezeichnung „aktiver Stickstoff" durchaus gerechtfertigt erscheint. Bezüglich der Natur des Nachleuchtens bzw. der molekularen Träger desselben divergieren dagegen heute noch die Ansichten der Forscher. Die von STRUTT gegebene Deutung war einfach die, dass in der Entladung die zweiatomigen Stickstoffmoleküle nicht nur ionisiert, sondern auch, und zwar in überwiegendem Masse, in freie neutrale Atome zerlegt werden, deren Wiedervereinigung ungleich langsamer erfolgt, als die Neutralisierung oder Rekombination der Ionen. Zur Erklärung der eigenartigen Temperaturabhängigkeit des Stickstoffnachleuchtens nahm M. TRAUTZ[3]) die Bildung eines dreiatomigen Zwischenproduktes (Tristickstoff) an, dessen Bildung und Zerstörung gemäss den Gleichungen $N + N_2 = N_3$ und $N_3 + N = 2N_2$ erfolgen soll, so dass es in Substanz niemals gefasst werden kann. Die Analogie mit den Verhältnissen beim Sauerstoff und Ozon springt hier in die Augen, aber es ist nicht ohne weiteres einzusehen, warum es nicht möglich sein

[1]) STRUTT, Proc. Royal Soc., London A **85**, 219. 1911. **86**, 56, 105, 262. 1912. **87**, 179. 1912. **88**, 539. 1913. **89**, 187. 1913. **91**, 120, 303. 1915. **92**, 438. 1916. **93**, 254. 1917. **102**, 452. 1923 (Lord RAYLEIGH). [2]) A. KOENIG und E. ELÖD, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**, 523. 1913. A. KOENIG, Z. Elektrochem. **21**, 267. 1915.
[3]) M. TRAUTZ, Z. Elektrochem. **25**, 297. 1919.

sollte, den Tristickstoff durch besonders rasche Kühlung auf sehr tiefe Temperatur vor der Zerstörung zu bewahren. Experimentell ist bisher die Konservierung des aktiven Stickstoffs durch Tiefkühlung mit flüssiger Luft nicht geglückt, vielmehr verläuft die Desaktivierung des Stickstoffs bei dieser tiefen Temperatur besonders schnell, geradezu blitzartig[1]). Es ist allerdings denkbar, dass es bei Anwendung noch tieferer Temperatur bei sehr niedrigem Gasdruck gelingt, den aktiven Stickstoff in Substanz wenigstens in geringer Menge an einer Gefässwand zu fixieren, so wie es LANGMUIR[2]) mit dem aktiven Wasserstoff erreichte.

Die Strahlungsphysik sieht es heute als nicht bewiesen an, dass im aktiven Stickstoff freie Atome die Träger der Aktivität und der Leuchtfähigkeit sind, da beide Eigenschaften auch mehratomigen Molekülen zukommen, welche durch Energieaufnahme (sei es durch Strahlung, sei es durch Elektronenstoss) in einen angeregten Zustand versetzt sind. Gegen eine atomare Konstitution des aktiven Stickstoffs spricht nach Ansicht der Physiker der Umstand, dass das Spektrum des Nachleuchtens ein reines Bandenspektrum ohne Serienlinien ist. Wie FOWLER und STRUTT[3]) bereits 1911 gezeigt haben, enthält das Nachleuchtspektrum im wesentlichen die gleichen Bandensysteme wie das Spektrum der positiven Lichtsäule einer Glimmstromentladung im Stickstoff, aber mit stark verschobener Intensitätsverteilung. Wenn es sonach spektroskopisch ausser Zweifel steht, dass der Träger der Leuchterscheinung ein Molekül ist, so ist damit die Möglichkeit noch nicht ausgeschlossen, dass der das Leuchten erregende Vorgang in der Vereinigung freier Atome besteht, so wie es STRUTT vor 17 Jahren vermutet hatte.

Hierfür spricht folgende Überlegung. Angeregte Atom- und Molekülzustände sind von sehr geringer Beständigkeit. Nach Bestimmungen von W. WIEN[4]) an Kanalstrahlen im Höchstvakuum ist die Abklingungskonstante des Leuchtens der Wasserstoffserienlinien von der Grössenordnung $5 \cdot 10^7$, also die Halbwertzeit von der Grössenordnung 10^{-8} Sek. Die Leuchtdämpfung der ins hohe Vakuum ausströmenden Kanalstrahlen ist, da im Beobachtungsbereich keine Mole-

---

[1]) Siehe auch BONHOEFFER und KAMINSKY, Z. physikal. Chem. **127**, 385. 1927.
[2]) LANGMUIR, J. Amer. Chem. Soc. **34**, 860. 1912. **34**, 1310. 1913. **36**, 1708. 1914.
[3]) FOWLER und STRUTT, Proc. Royal Soc., London A **85**, 377. 1911. [4]) W. WIEN, Sitzber. Physikal.-Med. Ges. Würzburg 1919, Nr. 3, S. 33 bis 38. Ann. Phys. **60**, 597. 1919. **66**, 229. 1921.

külzusammenstösse erfolgen, ein streng unimolekularer Vorgang. Die Abklingung des Stickstoffnachleuchtens ist aber bestimmt nicht unimolekular, denn sie ist abhängig vom Druck bzw. von der Konzentration. Schon STRUTT[1]) hat gezeigt, dass ein durch elektrodenlose Ringentladung zum Nachleuchten erregtes Stickstoffquantum bei Kompression heller aufleuchtet, aber rascher abklingt, er hat jedoch keine quantitativen Bestimmungen zur Ermittlung der Reaktionsordnung gemacht. v. ANGERER[2]) in München mass den zeitlichen Verlauf der Nachleuchtintensität in sehr verdünntem, ruhendem Stickstoff mit Hilfe einer photoelektrischen Zelle und fand, dass die Intensitätsabnahme dem Zeitgesetz für Reaktionen zweiter Ordnung entsprach. Etwa zur gleichen Zeit hat der eine von uns ohne Kenntnis der Münchener Versuche mit G. BRÓDY[3]) das Nachleuchten von strömendem Stickstoff photometriert, und zwar mit einem WEBERschen Photometer, dessen Glühlampe so belastet war, dass sie im Farbton (der Nuance) dem gelben Stickstoffleuchten entsprach. Auch wir fanden einen bimolekularen Verlauf der Leuchtintensitätsabnahme, was wir als Bestätigung von STRUTTS Auffassung ansahen. Wir machten aber noch einige Beobachtungen, welche darauf deuteten, dass sich im elektrisch angeregten strömenden Stickstoff mehrere Vorgänge mit verschiedener Geschwindigkeit abspielen, die entweder gleichzeitig angeregt werden oder zeitlich aufeinanderfolgen. Im Verlaufe der Helligkeitsabnahme ändert sich die Farbnuance des Nachleuchtens von goldgelb gegen grünlichgrau. Ausserdem tritt eine Fluorescenz der Gefässwand und kleiner an dieser haftender Staubteilchen besonders stark auf, wenn vom Gasnachleuchten fast nichts mehr zu sehen ist. Es hat den Anschein, als ob eine die Fluoreszenz erregende ultraviolette Strahlung im Gase viel langlebiger sei als die sichtbare Strahlung, und so wurde der Plan gefasst, die zeitliche Abnahme nicht nur der integralen Strahlung, sondern einzelner eng begrenzter Spektralbezirke photometrisch zu ermitteln. Bei der geringen absoluten Intensität des Gasleuchtens war natürlich an eine subjektive Photometrierung einzelner Spektralteile nicht zu denken, es waren zur photographischen Aufnahme des Nachleuchtspektrums vielstündige Expositionen erforderlich. Um nun möglichst mit einem einzigen Spektrogramm das Material für die ganze Photometrierung zu erhalten (schon

[1]) STRUTT, Proc. Royal Soc., London A 86, 262. 1912. [2]) v. ANGERER, Physikal. Ztschr. 22, 97. 1921. [3]) G. BRÓDY, Karlsruher Diplomarbeit. 1921.

aus dem Grunde, weil bei hintereinander ausgeführten Versuchen kaum völlige Konstanz der Bedingungen zu erreichen gewesen wäre), haben wir folgenden Weg eingeschlagen: Der chemisch sorgfältig gereinigte, in einem wassergekühlten Glimmbogen zum Nachleuchten erregte Stickstoff strömte bei 18 bis 12 mm Druck mit 13 l/h (gemessen bei Atmosphärendruck) durch ein vertikales Quarzrohr von etwa 5 mm lichter Weite. Von einem 10 cm langen Stück dieses „Nachleuchtrohres" wurde mittels einer Kondensorlinse ein zehnfach verkleinertes, reelles Bild auf dem Spalt eines FUESSschen lichtstarken Spektrographen entworfen. Entsprechend der Intensitätsabnahme des Nachleuchtens auf dem 10 cm langen Wege, also in einem Zeitintervall von rund 10^{-2} Sek, war die Schwärzung des genzen Spektrogramms in vertikaler Richtung abschattiert. Um die Grösse dieser Abschattierung, also die Schwärzungsabnahme der Spektralbanden, festzustellen, liessen wir das Spektrogramm viermal in Abständen von je einem Millimeter unter dem Mikroskop eines KOCHschen registrierenden Mikrophotometers ablaufen. Die erhaltenen Schwärzungsregistrierkurven wurden sodann auf Millimeterpapier übereinander abgezeichnet, und die einer bestimmten Wellenlänge entsprechenden Punkte der vier Kurven zu einer neuen Kurve als Funktion der Zeit zusammengefasst. Zum Vergleich enthält das Spektrogramm noch eine Aufnahme des Entladungslichtes (positive Lichtsäule) im Stickstoff und ein Heliumspektrum zwecks genauer Fixierung der Wellenlängen. Von beiden wurden ebenfalls Schwärzungskurven aufgenommen.

Trägt man die Logarithmen der Schwärzungen als Funktion des Nachleuchtweges bzw. der Zeit auf, so erhält man fast gerade Linien, deren Neigung gegen die Abszissenachse bei den roten und gelben Bandenköpfen 6300, 6230 und 5800 Å ungefähr gleich steil erscheint, bei der hellgrünen Bande 5400 Å dagegen geringer und bei den violetten Banden 4310 und 4040 Å noch geringer ist. Die Neigung der Kurven gegen die Abszissenachse ist ein Mass für die Abklingungsgeschwindigkeit. Tragen wir die Tangente des Neigungswinkels als Funktion der Wellenlänge auf, so erhalten wir für die gemessenen fünf Bandenköpfe, von welchen die drei langwelligen der sogenannten α-Gruppe, die zwei violetten der sogenannten β-Gruppe des Nachleuchtens angehören, zwei Gerade ganz verschiedener Neigung. Es sieht also tatsächlich so aus, als würde gerade der kurzwellige, quantentheoretisch energiereichste Teil des Nachleuchtspektrums die grösste Beständigkeit haben. Aber wir müssen uns vor Augen halten: was

wir messen, ist nicht die Wahrscheinlichkeitskonstante des Leuchtvorganges, sondern leuchterregender Vorgänge. Es verhält sich damit ähnlich wie bei den radioaktiven Prozessen, wo die zeitliche Abnahme der Strahlungsintensität eines sehr kurzlebigen Produktes von dem Vorhandensein langlebiger Vorfahren abhängt, aus welchen es immer wieder nachgebildet wird.

Beschreibung der Versuche.

Da nach Beobachtung von verschiedenen Seiten das Nachleuchten des aktiven Stickstoffs gegen Verunreinigungen in hohem Masse empfindlich ist, musste für eine möglichst weitgehende Reinigung des zur

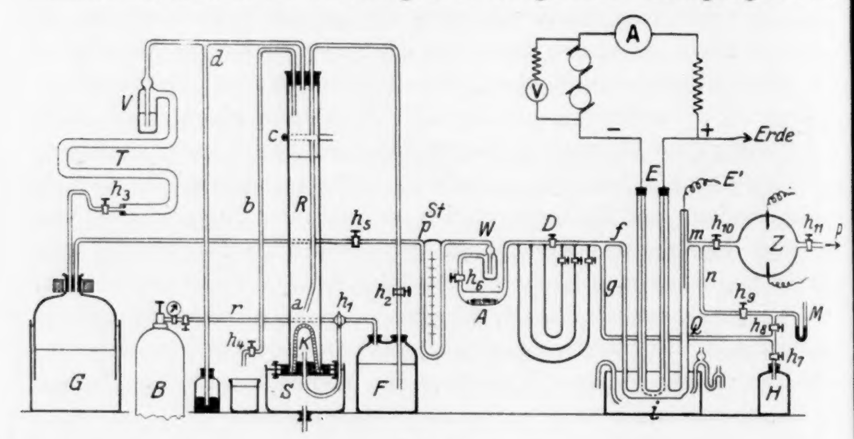


Fig. 1.

Verwendung kommenden Bombenstickstoffs Sorge getragen werden. Wir bedienten uns einer von Kautsky und Thiele[1]) im Prinzip angegebenen Reinigungsanlage. Sie ist im schematischen Bilde der Gesamtapparatur (Fig. 1) wiedergegeben.

Das von der Bombe B kommende Gas wird durch Rohr r und den Dreiweghahn h_1, wenn dieser die in der Zeichnung angegebene Stellung hat, in die Filterkerze K geleitet. Diese ist der prinzipiell wichtigste Teil der Reinigungsanlage. Sie ist ein poröser, oben abgerundeter Tonzylinder, dessen unterer glasierter Teil offen ist und einen Flansch trägt. Dieser wird durch Schellen an den unteren Flansch des langen Glasrohres R gepresst. Gummieinlagen sorgen für Dichtigkeit und

[1]) Kautsky und Thiele, Z. anorgan. u. allgem. Chem. **152**, 342. 1925.

Bruchsicherheit. In die untere Öffnung der Filterkerze mündet die Gaszuleitung durch einen durchbohrten Gummistopfen, welche ebenfalls mittels der Schellen in der Filterkerze festgehalten wird. Das Gas tritt unter Druck durch die feinen Poren der Filterkerze in die alkalische Hydrosulfitlösung (im Rohr R) aus. Es lädt sich hierbei negativ gegen die stark alkalische Flüssigkeit auf[1]). Das gleichnamige Oberflächenpotential verhindert die winzigen Gasblasen am Zusammentreten, so dass das Gas in sehr feiner, milchig aussehender Verteilung die etwa 1 m lange Flüssigkeitssäule durchstreicht. Es wird dadurch praktisch vollständig von Sauerstoff und Kohlensäure befreit; grosse Oberfläche und lange Verweilzeit des Gases sind die hierbei wirksamen Prinzipien. Eventuelle Zersetzungsprodukte der Reinigungsflüssigkeit werden durch deren starke Alkalität zurückgehalten. Wasserstoff konnte im Spektrum nicht nachgewiesen werden.

Das Absorptionsrohr R wurde mittels der Brause c mit Wasser zur Kühlung berieselt. Das an der Aussenseite des Rohres herabströmende Wasser sammelt sich in der Schale S, auf welcher das Absorptionsrohr durch die Schellen ruht, und wird hier abgeleitet. Die bei der Absorption auftretende Wärme ist zwar gering, doch muss die bei Durchströmen des Gases dauernd in Bewegung befindliche Flüssigkeitssäule, die ausserdem noch einen verhältnismässig geringen Querschnitt hat, vor der Aussentemperatur geschützt werden, wenn diese mehr als 20° beträgt.

Durch Umstellen von Dreiweghahn h_1 und Öffnen von h_2 kann durch das Gas frische Lösung in das Absorptionsrohr R gedrückt werden; Rohr a führt unten bei der Filterkerze frische Lösung zu, durch Rohr b wird die verbrauchte Lösung nach Öffnen von Hahn h_4 abgelassen.

Das gereinigte Gas verlässt oben das Absorptionsrohr; das beim T-Stück d abzweigende Rohr ist durch Quecksilber abgesperrt und wirkt als Sicherheitsventil für Überdruck.

Der Stickstoff tritt hierauf in den Vortrockner V, eine mit reiner konzentrierter Schwefelsäure beschickte Waschflasche ein. Hier werden ihm eventuell mitgerissene alkalische Nebel und der Hauptteil der Feuchtigkeit entzogen. Vollständig getrocknet wird er dann im folgenden Trockner T, wo er über eine 1 m lange Schicht von P_2O_5 streicht. Dann tritt er in den Gasometer G. Dieser kann von der Rei-

[1]) A. Coehn, Z. Elektrochem. **29**, 1, 306. 1923.

nigungsanlage durch Hahn h_3 und von der Apparatur durch Hahn h_5 abgesperrt werden. Als Sperrflüssigkeit diente anfangs Quecksilber, später, zur Vermeidung des Auftriebes der Glocke, Paraffinöl. Die Öldämpfe wurden vor Eintritt des Gases in den Entladunsgapparat durch das mit Adsorptionskohle beschickte Rohr A entfernt.

Nach Verlassen des Gasometers muss der Stickstoff noch folgende Apparaturteile durchströmen, ehe er in den Reaktionsraum tritt:

1. Die Capillare p des Strömungsmanometers St; dieses war ursprünglich mit Wasser, später mit Paraffinöl als Messflüssigkeit beschickt. Geeicht wurde es mit einer Gasuhr, welche ihrerseits mit einem Aspirator geprüft worden war.

2. Die Sicherheitsvorlage W, zum Auffangen des Paraffinöls, wenn dieses durch plötzliche Druckänderungen vom Strömungsmanometer in die Apparatur mitgerissen würde.

3. Das mit aktiver Kohle gefüllte Rohr A, welches zur Beseitigung von Öldämpfen dient. Es kann durch Hahn h_6 vom Strömungsmanometer getrennt, dann evakuiert und erhitzt werden (zur Regeneration der Kohle).

4. Das Drosselventil D, mit drei verschiedenen Capillaren zur Einstellung der gewünschten Strömungsgeschwindigkeit.

Durch Rohr f gelangt der Stickstoff in den Reaktionsapparat. Er besteht aus einem Zuleitungs- und einem Ableitungsrohr für den Stickstoff, den beiden Elektrodenröhren und dem Entladungsraum. Letzterer ist ein U-förmiges Quarzrohr, das vier Ansätze trägt. Mittels Schliffen sind diese mit den genannten vier Rohren verbunden. Als Dichtungsmittel für die Schliffe wurde anfänglich Picein verwandt. Für unsere Zwecke hatte es jedoch den Nachteil, dass es, seiner Undurchsichtigkeit halber, eine Kontrolle über die Schichtdicke nicht zulässt. War diese zu gross, so trat bei brennendem Bogen, trotz Wasserkühlung, leicht ein Erweichen des Piceins und dadurch Undichtwerden der Apparatur ein. Auch sprangen die Schliffe oft. An Stelle von Picein wandten wir deshalb später Kolophonium in ganz dünner Schicht an, was sich gut bewährt hat. Ausserdem wurde dafür gesorgt, dass das Gefäss i, in welchem sich der Entladungsraum befindet, von einem lebhaften Wasserstrom durchflossen wurde, so, dass die Schliffe stets gut mit Wasser bedeckt blieben. Die beiden Elektroden E waren mittels Siegellack in die Elektrodenröhren eingekittet, trugen ausserdem Gummimanschetten, um ein Herabfallen der Elektroden zu verhindern, falls der Siegellack infolge der Wärmeleitung der Elektroden

erweichen sollte. Die Elektrodenenden ragten in die Ansätze des U-förmigen Entladungsrohres hinein, jedoch, um Reaktionen mit dem Gas zu vermeiden, nicht bis in die Strombahn des Gases. Zur Speisung des Lichtbogens kam hochgespannter Gleichstrom zur Verwendung, geliefert durch zwei hintereinander geschaltete, von einem 110 Volt-Gleichstrommotor von 17 PS betriebene Generatoren von maximal je 3000 Volt, mit 42 Glühlampen in Serie als Ballastwiderstand.

Nach Verlassen der Entladung durchströmte der Stickstoff das Quarzrohr Q, in welchem eine Tantal-Hilfselektrode E' angebracht war. Diese diente in Verbindung mit der Kathode des Lichtbogens zum Betrieb eines Einstellglimmstromes für den Spektrographen. Den dazu nötigen hochgespannten Wechselstrom lieferte ein kleiner Induktor mit Hammerunterbrecher für primär 8 Volt und 5 Amp.

Durch Rohr Q verlässt das Gas den Reaktionsapparat. Die Abzweigungen g vor und n nach dem Apparat führen zum Manometer M; die Hähne h_8 und h_9 gestatten den Druck vor bzw. hinter der Entladung zu messen. Flasche H diente als Druckreservoir und konnte mittels h_7 zur Erzeugung von Druckstössen verwendet werden.

Durch Rohr m und Hahn h_{10} gelangt das Gas in die Kugel Z. Diese wurde vorübergehend zu Versuchen gebraucht, auf welche wir später noch zurückkommen, dann als Druckregler im Verbande der Apparatur belassen.

Aus der Kugel gelangt das Gas endlich zur Saugpumpe P, einer GAEDEschen Ölkapselpumpe der Firma Leybold-Köln.

Die ersten Versuche verliefen völlig negativ. Das Fehlen des Nachleuchtens hätte im ersten Augenblick auf völlige Sauerstofffreiheit des Gases zurückgeführt werden können, da diese ja, wie verschiedene Forscher gefunden[1]) haben, ein Nachleuchten des Stickstoffs erschwert oder verhindert. Die Reinigungsanlage hätte diesen Reinheitsgrad gewährleistet, allein da wir Gummiverbindungsstücke benutzten, und durch diese der Sauerstoff in geringer Menge hindurchdiffundiert[2]), so war diese Annahme von vornherein nicht sehr wahrscheinlich. Als weitere Ursache des Ausbleibens des Nachleuchtens kamen in Betracht: Quecksilberdämpfe aus dem Gasometer und Wasserdämpfe aus dem Strömungsmanometer. Das Quecksilbermanometer wurde deshalb (und auch aus anderen Gründen) durch ein Öl-

[1]) Siehe z. B. K. F. BONHOEFFER und G. KAMINSKY, Z. physikal. Chem. **127**, 385. 1927. [2]) KAUTSKY und THIELE, loc. cit.

gasometer, das Wasser im Strömungsmanometer durch Paraffinöl ersetzt; ausserdem wurde das Rohr A mit aktiver Kohle eingeschaltet. Aber auch nach Anbringung dieser Abänderungen konnte noch kein Nachleuchten des Stickstoffs beobachtet werden.

Der besseren Übersicht wegen, das Kühlgefäss i war aus optischen Gründen mit einer undurchsichtigen Farbschicht überzogen, wurden Versuche mit ruhendem Stickstoff in der Kugel Z angestellt. Zur Erzeugung einer kräftigen oszillierenden Entladung im verdünnten Gas bei 15 bis 3 mm Hg waren eine Vorschaltfunkenstrecke, deren Länge durch Verschieben einer Elektrode variiert werden konnte, im Hauptstromkreis, und eine Batterie von sieben Leidener Flaschen im Nebenschluss eingeschaltet. Die Speisung erfolgte mit Gleichstrom von 3000 Volt und 30 bis 40 Milliampere gespeist.

Trotz Beobachtung bei völliger Dunkelheit konnte keinerlei Nachleuchten wahrgenommen werden.

Es wurde nun zur Aufnahme einer Reihe von Bogenspektren des Stickstoffs geschritten.

Da unsere Untersuchungen zunächst den sichtbaren Teil des Spektrums betreffen, kam ein Spektrograph mit Glasoptik zur Verwendung. Der anfangs benutzte Zeisssche Universalspektrograph älterer Bauart erwies sich als zu lichtschwach, auch in der Handhabung umständlich, später stand uns ein lichtstärkerer Fuessscher Spektrograph (Objektive $f:4{\cdot}5$) von einfacher Handhabung und guter Abbildungsschärfe zur Verfügung.

Die Strahlen, welche durch das im Überzug des Kühlgefässes ausgesparte Fenster traten, wurden durch einen Kondensor gesammelt und auf den Spalt des Spektrographen geworfen. Zur Einstellung des Spektralapparates wurden nun eine Reihe Aufnahmen des Stickstoffbogenspektrums unter verschiedenen Bedingungen gemacht, deren Wiedergabe (Fig. 2) nur erfolgt, um die Einstellung und Leistung des Spektrographen, sowie den Farbenempfindlichkeitsbereich der panchromatischen Platte zu veranschaulichen. Konstant gehalten wurden:

1. Die elektrischen Grössen, nämlich 500 bis 550 Volt Spannungsabfall zwischen den Elektroden und 0·110 Amp. Stromstärke.

2. Der Druck und die durch diesen bei gegebener Pumpenleistung bedingte Strömungsgeschwindigkeit des Gases. Als Optimaldruck für grösste Intensität des Spektrums ergab sich 12 mm Hg.

Die Aufnahme gibt also das positive Bandenspektrum des Stickstoffs mit der ersten und zweiten Deslandresschen Gruppe.

Variiert wurden:
1. Kollimatorrohreinstellung,
2. Spaltweite des Spektrographen,
3. Belichtungszeiten der Platte.

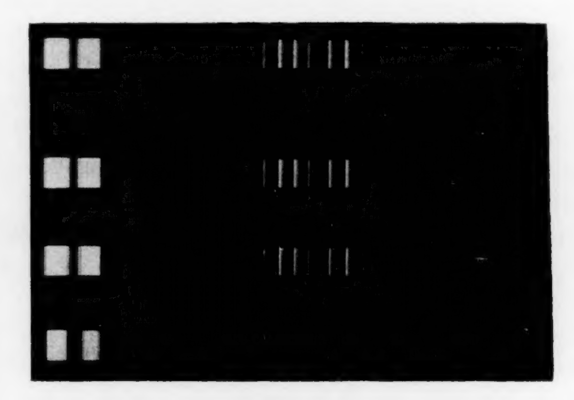


Fig. 2.

Aufnahmebedingungen.
Aufnahme III. Strom: 0·110 Amp. Panchromatische Platte $6^1/_2 \times 9$ (PERUTZ).

Spektrum-Nr.	Kollimatorrohrteilstrich	Spaltweite in mm/100	Belichtungszeit in Minuten	Druck in mm vor der Entladung	Druck in mm hinter der Entladung	Strömungsgeschwindigkei in Liter/Stunden
1	$8^1/_2$	3	8	13	11·5	5
2	9	3	8	13	11·5	5
3	$9^1/_2$	3	8	13	11·5	5
4	$8^1/_2$	3	10	13	11·5	5

Schärfste Einstellung: Kollimatorrohrteilstrich $9^1/_2$.

Gelegentlich der Aufnahme eines solchen Bogenspektrums, welche 30 Minuten Belichtungszeit erforderte, und vor welcher die Apparatur schon über 1 Stunde im Gange war, machte sich trotz des Tageslichtes zum ersten Male ein deutliches goldgelbes Nachleuchten des Stickstoffs bemerkbar. Es zeigte sich in der Folge, dass wenn die Apparatur längere Zeit (etwa 24 Stunden) nicht oder doch nur kurze Zeit in Gang gewesen war, der Stickstoff nur mit schwachem bläulichem Lichte nachleuchtete, das erst allmählich die normale goldgelbe Farbe annahm. Diese Erscheinung kann vielleicht dadurch erklärt werden,

dass sich eine dünne Schicht von Fremdstoffen an der Wand des Quarzrohres Q im Laufe längerer Zeit ansetzt, und dass diese Verunreinigung, wenn der Apparat in Betrieb ist, vom aktiven Stickstoff aufgezehrt wird, oder dass sich die Gefässwände erst mit dem aktiven Stickstoff in ein Adsorptionsgleichgewicht setzen müssen, ehe sie das Gas nachleuchtend hindurchlassen[1]). Wird der Apparat, nachdem er längere Zeit gelaufen war, nach etwa nur 12 Stunden Pause wieder in Gang gebracht, so tritt die goldgelbe Farbe des Nachleuchtens fast unmittelbar nach Inbetriebsetzung in die Erscheinung. Bei der kurzen Dauer früherer Versuche war offenbar die schwache bläuliche Lichterscheinung bei Tageslicht übersehen worden.

Die zur Aufnahme des Nachleuchtspektrums getroffene Anordnung zeigen Fig. 3 und 4. In Fig. 4 ist, der Einfachheit halber, nur ein Strahlengang eingezeichnet.

Von einem Teil des Nachleuchtrohres Q entwirft der Kondensor Kd ein verkleinertes, umgekehrtes, reelles Bild auf den Spalt des Spektrographen Sk. Obwohl die Aufnahmen nur nachts gemacht wurden, wurde doch, zur Abhaltung von Fremdlicht, zwischen Kondensor und Quarzlicht eine Kamera C aus Pappe, innen mit schwarzem Papier beklebt, angebracht; der Teil zwischen Kondensor und Spektrograph wurde nach erfolgter Einstellung mit einem schwarzen Tuche bedeckt.

Die Einstellung geschah folgendermassen: Mit einem Induktor wurde zwischen der Hilfselektrode E' (Fig. 3) und der Kathode E bei relativ niedrigem Druck (1 bis 2 mm) der Einstellglimmbogen erzeugt und von diesem mit dem Kondensor ein scharfes Bild des Rohres auf dem Spalt des Spektrographen entworfen. Nach Ausschalten des Induktors wurde der Apparat in Gang gesetzt, und sobald das Nachleuchten eine goldgelbe Farbe zeigte, mit der Aufnahme begonnen. Die Entfernung Nachleuchtrohr—Spalt des Spektrographen betrug 80 cm, wodurch eine Bildverkleinerung von etwa 1 zu 10 erzielt wurde; so dass etwa 10 cm des Nachleuchtrohres auf dem 1 cm hohen Spalt des Spektrographen abgebildet wurden. Dementsprechend mussten aber sehr lange Belichtungszeiten — im Durchschnitt 8 Stunden — angenommen werden. Da ausserdem die Entfernung Entladung—unterster Beobachtungspunkt im Quarzrohr 15 cm betrug, und der aktive Stickstoff bei kleiner Strömungsgeschwindigkeit auf dieser Strecke

[1]) Vgl. hierzu die neuen Arbeiten von G. Herzberg, Z. Physik **46**, 878. 1928. **49**, 512. 1928.

schon stark an Intensität einbüsst, so musste, um seine Strahlung besser auszunutzen, ein ebener Spiegel S zur Verwendung kommen, welchen wir direkt am Quarzrohr Q anliegend anbrachten. Eine erste Aufnahme ohne Spiegel und bei kleiner Strömungsgeschwindigkeit des

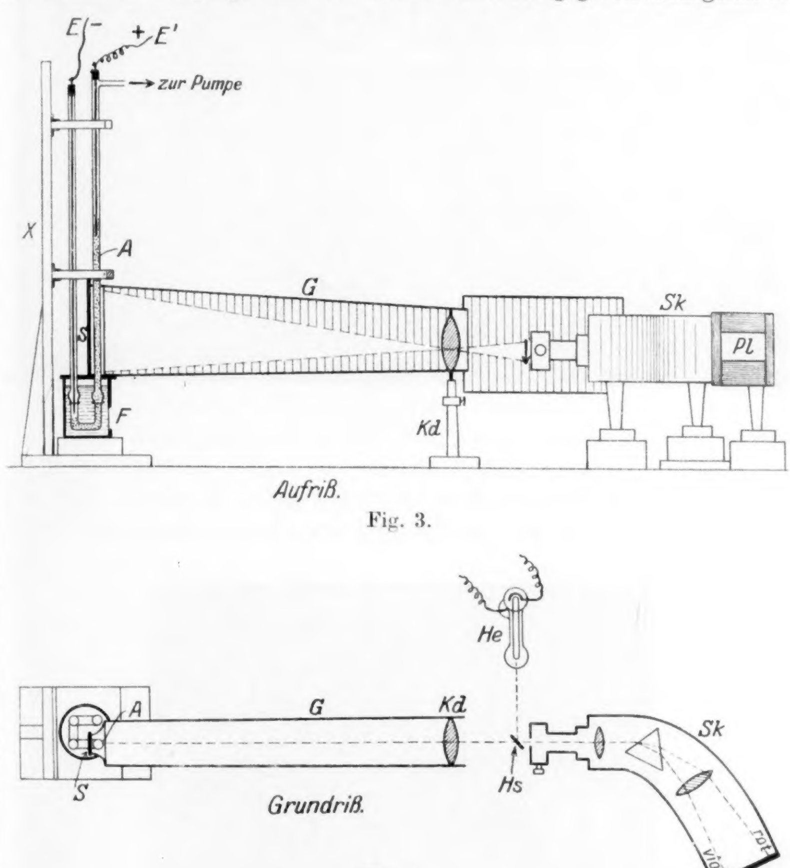


Fig. 3.

Fig. 4.

Gases ergab nach 6stündiger Belichtung auf einer panchromatischen Platte keinerlei Schwärzung.

Unmittelbar nach Beendigung einer Aufnahme des Nachleuchtspektrums wurde auf die gleiche Platte ein Bezugsspektrum von Helium photographiert. Das Licht wurde in einem mit Helium gefüllten, gegen das Tageslicht mit einem schwarzen Tuche abgeschirmten Entladungsrohr He (Fig. 4) mit einem Induktor erzeugt, und durch das kleine

Spiegelchen *Hs* auf den Spalt des Spektrographen *Sk* geworfen. Das im Anschluss hieran auf die gleiche Platte aufgenommene Stickstoff-

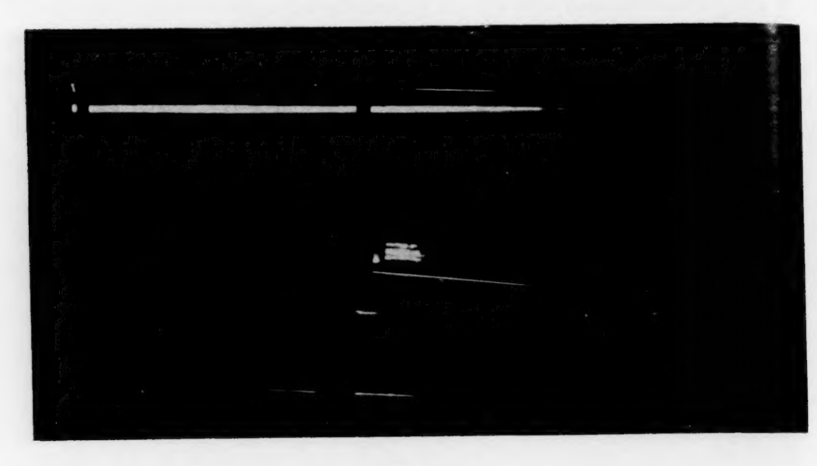


Fig. 5.

bogenspektrum wurde vor dem Fenster *F* (Fig. 3) ,sonst aber unter gleichen Bedingungen wie das Nachleuchtspektrum photographiert.

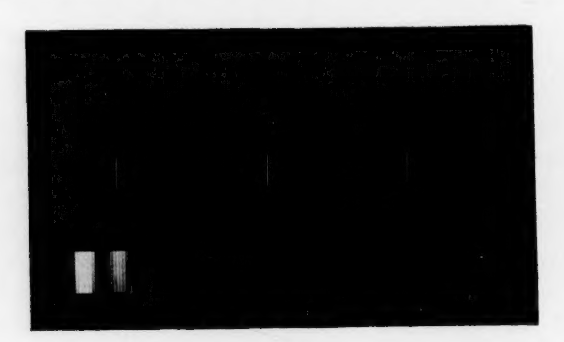


Fig. 6.

Fig. 5 zeigt ein Bild des Nachleuchtens bei schwachem Tageslicht (Morgengrauen) aufgenommen. Belichtungszeit $1\,^3/_4$ Stunden bei Blende $f:7$ und 80 cm Entfernung des Leuchtrohres vom Objektiv.

Die Spektralaufnahme, welche unserer Untersuchung zugrunde liegt, ist in Fig. 6 wiedergegeben.

Die folgende Tabelle gibt die Aufnahmebedingungen.

Aufnahme XVIII. Strom: 0·110—0·115 Amp. Panchromatische Platte $6^1/_2 \times 9$ (Perchromo, PERUTZ).

Spektrum	Spaltweite in mm/100	Belichtungs-zeit in Minuten	Druck in Millimeter		Strömungs-geschwindigkeit in Liter/Stunden
			vor	nach	
1. N_2 akt.	5	540	18	11·5	13
2. *He*	5	40	—	—	—
3. N_2 Bog.	5	5	18	11·5	13

Die Linien des Bezugsspektrums Helium wurden erst mit dem Taschenspektroskop mit Wellenlängenskala annähernd bestimmt und mit den Linien der Platten verglichen; diese hierauf mit dem Wellenlängenmesser genau ausgemessen, und die Werte für die verschiedenen Wellenlängen an Hande der Daten deı LANDOLT-BÖRNSTEINschen Tabellen festgelegt und die Dispersionskurve des Spektrographen in grossem Massstabe auf Millimeterpapier aufgezeichnet.

Eine weitere Aufnahme des Nachleuchtspektrums, bei welcher Druck und Strömungsgeschwindigkeit kleiner gewählt waren, erwies sich trotz 10stündiger Expositionszeit als stark unterbelichtet, für weitere Untersuchung deshalb unbrauchbar. Dagegen hatten wir vor Beginn der definitiven Aufnahmen des Nachleuchtspektrums den Versuch gemacht, unter Umgehung des Spektrographen das Nachleuchtrohr selbst als Spalt zu benutzen, und das von einem Prisma zerlegte Licht zu photographieren. Das sich ergebende Spektrum, welches zwar nur geringe Dispersion hatte und auch unscharf war, sich daher zu quantitativer Auswertung nicht eignete, konnte aber jetzt zu einem Vorversuche herangezogen werden. Es wurde mit einem selbstregistrierenden Mikrophotometer nach P. P. KOCH[1]) älteren Typs von der inzwischen erloschenen Firma Toepfer u. Sohn, Potsdam, durchgemessen. Es zeigte sich, dass die roten Banden schnell abklingen, die anderen Banden dagegen bedeutend langsamer. Nach diesem qualitativen Ergebnis wurde die Aufnahme XVIII folgendermassen ausphotometriert.

Es wurde durch das Bogenspektrum des Stickstoffs ein Querschnitt gelegt, durch das des aktiven Stickstoffs (unter Ausschluss der Ränder) deren vier, im Abstande von je 1 mm, und durch das Spektrum des Heliums ebenfalls ein Querschnitt.

[1]) P. P. KOCH, Ann. Phys. **39** 705. 1912.

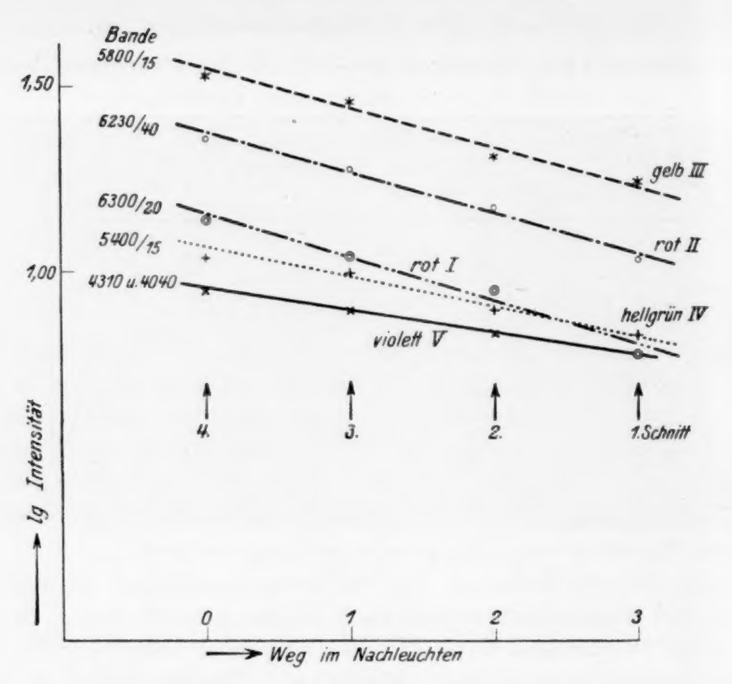

Bande
5800/15
6230/40
6300/20
5400/15
4310 u. 4040
1,50
1,00
gelb III
rot II
rot I
hellgrün IV
violett V
4.
3.
2.
1. Schnitt
lg Intensität
0
1
2
3
Weg im Nachleuchten

Fig. 7.

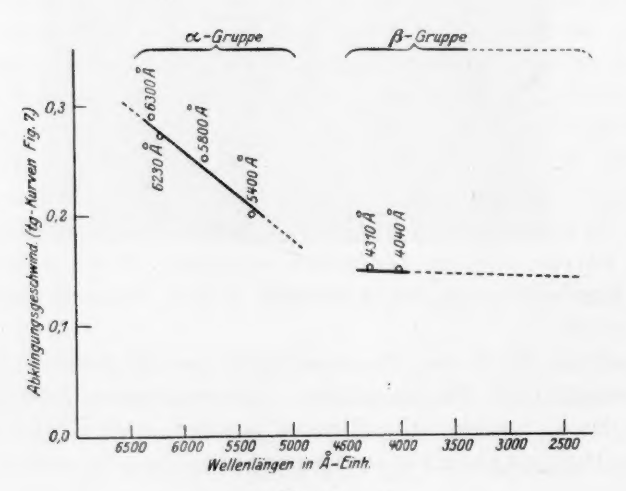

α-Gruppe
β-Gruppe
6300 Å
5800 Å
6230 Å
5400 Å
4310 Å
4040 Å
Abklingungsgeschwind (lg-Kurven Fig. 7)
0,3
0,2
0,1
0,0
6500
6000
5500
5000
4500
4000
3500
3000
2500
Wellenlängen in Å-Einh.

Fig. 8.

Die Negative der sich ergebenden Kurven wurden auf extra hartes Tageslicht-(Kontrastin-)Papier kopiert, die Kopien wiederum auf durchscheinendes Millimeterpapier gepaust, und zwar untereinander: Bogen-, Nachleucht- und Heliumspektrum. Die vier Schwärzungskurven des Nachleuchtspektrums aufeinander; sie decken sich nirgends, ein Zeichen dafür, dass die gesamte Lichtstrahlung zeitlich abnimmt. Die Abnahme erfolgt aber nicht für alle Spektralteile gleich schnell, wie die folgenden Diagramme (Fig. 7 und 8) dartun, die sich aus den wegen Reproduktionsschwierigkeiten nicht wiedergegebenen Schwärzungskurven ergeben. Fig. 7 zeigt die zeitliche Abnahme des Logarithmus der Intensität für die Banden 5800 bis 5815, 6230 bis 6240, 6300 bis 6320, 5400 bis 5415, 4310 und 4040 Å. Die Kurven haben verschiedene Neigung gegen die Horizontale. Die Tangenten der Neigungswinkel der Abklingungskurven für die genannten Spektralbanden sind in Fig. 8 als Funktion der Wellenlänge aufgetragen. Es ist daraus zu ersehen, dass die Banden der β-Gruppe viel langsamer abklingen als die der α-Gruppe.

Zusammenfassung.

1. Das integrale Leuchten des aktiven Stickstoffs klingt entsprechend einer bimolekularen Reaktion ab; nach welcher Ordnung die einzelnen Banden des aktiven Stickstoffs abklingen, lässt sich noch nicht sicher angeben.

2. Die Banden 4310/4300 und 4040/4025 Å der β-Gruppe des Nachleuchtspektrums scheinen kein Äquivalent im Spektrum der Bogenentladung zu besitzen.

3. Die schwache Nachleuchtbande um 5050 Å konnte nicht beobachtet werden.

4. Die Abklingungsgeschwindigkeit der Einzelbanden des aktiven Stickstoffs nimmt von rot nach violett ab. Die Abklingungsgeschwindigkeit der roten Banden ist rund doppelt so gross als die der violetten.

5. Die α-Gruppe besitzt eine beträchtlich grössere Abklingungsgeschwindigkeit als die β-Gruppe; die kurzwellige Strahlung ist also langlebiger.

6. Aus 4 und 5 lässt sich der Schluss ziehen, dass Reaktionsfähigkeit und Nachleuchtintensität des aktiven Stickstoffs nicht parallel laufen.

Lösungsgeschwindigkeit des Cadmiums in Salzsäure.

Von

M. Centnerszwer.

(Eingegangen am 2. 9. 28.)

Zweck der vorliegenden Arbeit ist: die bei der Auflösung des *Mg*, *Zn* und *Al* in Säuren gewonnenen Erfahrungen auf das Metall Cadmium auszudehnen.

1. Allgemeines Verhalten.

Cadmium gehört zu denjenigen Metallen, deren Lösungstension durch die Überspannung des Wasserstoffs in verdünnten Säuren überwogen wird[1]). Daraus ist zu verstehen, dass reines Cadmium in verdünnten Säuren mit messbarer Geschwindigkeit nicht löslich ist. Wir haben daher uns darauf beschränken müssen, den Lösungsvorgang in Salzsäure höherer Konzentration, nämlich 6fach, 8fach und 10fach normal zu untersuchen.

Zur Verwendung gelangte Cadmium „Kahlbaum", welches sich als frei von nachweisbaren Verunreinigungen erwies. Das Metall wurde in Platten umgegossen und in heissem Zustande ausgewalzt. Aus den gewalzten Platten wurden auf der Drehbank kreisrunde Scheiben von etwa 1·7 cm Durchmesser herausgeschnitten, deren freie Oberfläche abgeschliffen und poliert wurde. Die Scheiben wurden dann in üblicher Weise[2]) an der Rückseite und an den Rändern mit Wachs bedeckt und in dem für derartige Messungen konstruierten Apparat[3]) auf ihre Lösungsgeschwindigkeit untersucht. Für Versuche bei 50° musste Wachs durch Schellack ersetzt werden. Das Volum der Säure betrug 250 cm³.

Nach der Auflösung zeigten alle Cadmiumplatten ebene Oberflächen, welche mit glänzenden Flächen kleinkörniger Kristalle besäet waren.

---

[1]) W. Nernst, Theoretische Chemie, Stuttgart 1926. S. 866. Das Normalpotential des Cadmiums gegen Wasserstoff beträgt 0·40 Volt (Landolt-Bornstein-Roth, Tabellen **2**, 1027. Berlin 1923). Die Überspannung des Wasserstoffs am Cadmium 0·392 Volt (nach A. Thiel und W. Hammerschmidt, Z. anorg. Chem. **132**, 23. 1924). Bei messbaren Stromdichten jedoch hat die Überspannung den Wert von 0·522 Volt (bei 0·001 Amp. pro cm²) und erreicht bei Steigerung der Stromdichte den „Grenzwert" von 0·665 Volt (M. Centnerszwer u. M. Straumanis, Acta Universitatis Latviensis **15**, 463. 1926). [2]) M. Centnerszwer u. Is. Sachs, Z. physikal. Chem. **87**, 713. 1914. [3]) M. Centnerszwer u. Is. Sachs, Z. physikal. Chem. **87**, 736. 1914.

2. Zeitlicher Verlauf des Auflösungsvorgangs beim Cadmium.

In folgenden Tabellen sind die Resultate einiger Lösungsversuche mit Cadmium in 6 fach bis 12 fach normaler Salzsäure angegeben. Es bezeichnen wie gewöhnlich t die Zeit vom Anfang der Reaktion an, v_0 die entwickelte Menge des Wasserstoffgases in Kubikzentimeter (reduziert auf 0° und Normaldruck), $\frac{\Delta v}{\Delta t}$ die „mittlere“ Lösungsgeschwindigkeit des Metalls in Kubikzentimeter Wasserstoff pro Minute, bezogen auf 1 cm² Metalloberfläche und K die „Geschwindigkeitskonstante“ nach Boguski[1]). Da in den hier angeführten Versuchen die Konzentration der Säure erheblich war bei gleichzeitiger Kleinheit der Lösungsgeschwindigkeit des Metalls, so konnte die Änderung der Säurekonzentration während des Versuchs vernachlässigt werden. Für die Berechnung der Geschwindigkeitskonstante des Cadmiums kann daher folgende einfache Formel verwendet werden:

$$K = \frac{v_n - v_0}{F(t_n - t_0)\,C},$$

in welcher t_0 die Induktionsperiode und t_n die vom Anfang der Reaktion an gezählte Zeit bedeuten, v_0 und v_n die zu den Zeiten t_0 und t_n zugehörigen Wasserstoffvolume und C die Konzentration der Säure in g-Äquivalenten pro Kubikzentimeter.

Die in den Tabellen 1 bis 4 angeführten Resultate zeigen uns:

1. dass der Auflösungsprozess des Cadmiums in Salzsäure mit einer Induktionsperiode anfängt, deren Dauer um so länger erscheint, je verdünnter die Säure ist;

Tabelle 1. Lösungsgeschwindigkeit des Cd in 6 norm. HCl ohne Umrührung. Temperatur = 25°.

Versuch 9a. $D = 1{\cdot}73$ cm. $F = 2{\cdot}351$ cm². — Versuch 9b. $D = 1{\cdot}74$ cm. $F = 2{\cdot}378$ cm².

Zeit: t in Min.	Volum: v in cm³	$\frac{\Delta v}{\Delta t}\cdot 10^3$	K	Zeit: t in Min.	Volum: v in cm³	$\frac{\Delta v}{\Delta t}\cdot 10^3$	K
60	0·7	5·0	—	60	0·8	5·6	—
120	1·6	6·4	—	120	1·7	6·3	—
180	2·7	7·8	—	180	2·8	7·7	—
2640	63·3	10·6	1·74	2640	64·2	10·5	1·75
2700	64·6	9·2	1·74	2700	65·6	9·8	1·75
			$K = 1{\cdot}74$				$K = 1{\cdot}75$

[1]) J. J. Boguski, Kosmos **1**, 575. 1876; Ber. Dtsch. Chem. Ges. **9**, 1646. 1876.

Tabelle 2. Lösungsgeschwindigkeit des *Cd* in 8 norm. *HCl* ohne Umrührung. Temperatur = 25°.

Versuch 7a. $D = 1\cdot73$ cm. $F = 2\cdot351$ cm². Versuch 7b. $D = 1\cdot73$ cm. $F = 2\cdot351$ cm².

Zeit: t in Min.	Volum: v in cm³	$\frac{\Delta v}{\Delta t}\cdot 10^3$	K	Zeit: t in Min.	Volum: v in cm³	$\frac{\Delta v}{\Delta t}\cdot 10^3$	K
60	4·8	34	—	60	4·6	33	—
120	10·2	38	—	120	9·3	33	—
180	16·1	42	—	180	14·8	39	—
240	22·2	43	—	240	20·8	42	—
300	28·7	46	—	300	27·0	44	—
360	35·4	47	—	360	33·6	47	—
1320	167·6	59	7·32	1320	163·9	58	7·21
1380	176·0	59	7·33	1380	172·4	60	7·24
			$K = 7\cdot32$				$K = 7\cdot22$

Tabelle 3. Lösungsgeschwindigkeit des *Cd* in 10 norm. *HCl* ohne Umrührung. Temperatur = 25°.

Versuch 2a. $D = 1\cdot73$ cm. $F = 2\cdot351$ cm². Versuch 2b. $D = 1\cdot68$ cm. $F = 2\cdot217$ cm².

Zeit: t in Min.	Volum: v in cm³	$\frac{\Delta v}{\Delta t}\cdot 10^3$	K	Zeit: t in Min.	Volum: v in cm³	$\frac{\Delta v}{\Delta t}\cdot 10^3$	K
30	10·2	144	—	30	9·2	138	—
60	22·3	171	—	60	20·0	162	—
90	35·9	193	—	90	31·6	174	—
120	49·7	195	—	120	43·5	179	—
150	63·8	200	—	150	55·3	177	—
180	77·9	200	20·0	180	67·2	179	17·9
210	92·6	208	20·4	210	79·1	179	17·9
240	107·5	211	20·6	240	91·4	185	18·1
270	122·1	207	20·6	270	103·3	179	18·0
			$K = 20\cdot4$				$K = 18\cdot0$

2. dass die Geschwindigkeit der Auflösung des Cadmiums $\left(\frac{\Delta v}{\Delta t}\right)$ während der Induktionsperiode stetig ansteigt;

3. dass die Konstante der Lösungsgeschwindigkeit, welche sich nach Ablauf der Induktionsperiode in einer gegebenen Lösung einstellt, von der Anfangskonzentration der Säure abhängig ist und zwar nimmt sie mit der Säurekonzentration stark zu.

Aktiviert man aber die Cadmiumplatte durch längeres Eintauchen in konzentrierte Salzsäure, dann verschwindet die Induktionsperiode, und das Metall fängt gleich an sich mit konstanter Geschwindigkeit aufzulösen. Zum Beweise dieser Tatsache führe ich zwei Parallel-

Tabelle 4. Lösungsgeschwindigkeit des *Cd* in 12 norm. *HCl* ohne Umrührung.

Versuch 1a. $D = 1{\cdot}74$ cm. $F = 2{\cdot}378$ cm². Versuch 1b. $D = 1{\cdot}74$ cm. $F = 2{\cdot}378$ cm².

Zeit: t in Min.	Volum: v in cm³	$\frac{\Delta v}{\Delta t} \cdot 10^3$	K	Zeit: t in Min.	Volum: v in cm³	$\frac{\Delta v}{\Delta t} \cdot 10^3$	K
20	16·1	339	—	20	15·4	324	—
40	30·5	303	—	40	27·8	261	—
60	46·0	326	—	60	41·8	294	—
80	61·4	324	—	80	56·6	311	—
100	77·5	339	—	100	71·5	313	—
120	94·0	347	27·5	120	84·7	278	22·0
140	109·9	334	27·7	140	99·3	307	23·8
160	125·5	328	27·6	160	113·8	305	24·3
180	142·2	351	28·0	180	128·5	309	24·7
200	159·0	353	28·3	200	143·7	320	25·0
220	175·9	355	28·5	220	158·9	320	25·3
			$K = 27{\cdot}9$				$K = 24{\cdot}2$

versuche an, in welchen die Cadmiumplatten je eine Stunde in rauchender Salzsäure aktiviert und nach kurzem Abspülen mit destilliertem Wasser in 10fach normaler Salzsäure untersucht wurden (Tabellen 5 und 6). Aus den Werten der „mittleren Geschwindigkeit“ $\left(\frac{\Delta v}{\Delta t}\right)$ der Tabelle 5 ersieht man, dass nach einer Stunde die *Cd*-Platten noch nicht ihre maximale Aktivität erreicht haben: die mittlere Geschwindigkeit steigt anfangs noch an und wird erst etwa nach drei Stunden konstant. Infolgedessen steigen anfangs auch die *K*-Werte.

Tabelle 5. Lösungsgeschwindigkeit des aktivierten *Cd* in 10 norm. *HCl* ohne Umrührung. Die Platten eine Stunde mit rauchender *HCl* behandelt. Temperatur = 25°.

Versuch 3a. $D = 1{\cdot}75$ cm. $F = 2{\cdot}405$ cm². Versuch 3b. $D = 1{\cdot}75$ cm. $F = 2{\cdot}405$ cm².

Zeit: t in Min.	Volum: v in cm³	$\frac{\Delta v}{\Delta t} \cdot 10^3$	K	Zeit: t in Min.	Volum: v in cm³	$\frac{\Delta v}{\Delta t} \cdot 10^3$	K
60	19·9	138	13·8	60	19·1	132	13·2
120	43·2	161	15·0	120	42·0	159	14·5
180	68·2	173	15·7	180	66·9	173	15·4
240	94·1	179	16·3	240	92·9	180	16·1
300	120·8	185	16·7	300	119·7	186	16·6
			$K = 15{\cdot}5$				$K = 15{\cdot}2$

Tabelle 6. Lösungsgeschwindigkeit des aktivierten Cd in 10 norm. HCl ohne Umrührung. Die Platten vom Versuch 3 über Nacht im Wasser gehalten. Temperatur = 25°.

Versuch 3aa. $D = 1.75$ cm. $F = 2.405$ cm². — Versuch 3bb. $D = 1.75$ cm. $F = 2.405$ cm².

Zeit: t in Min.	Volum: v in cm³	$\frac{\Delta v}{\Delta t} \cdot 10^3$	K	Zeit: t in Min.	Volum: v in cm³	$\frac{\Delta v}{\Delta t} \cdot 10^3$	K
60	29·7	206	20·6	60	35·6	247	24·7
120	60·9	216	21·1	120	69·7	236	24·1
180	93·9	229	21·7	180	104·9	244	24·2
240	125·1	216	21·7	240	140·3	245	24·3
300	157·9	227	21·9	300	174·9	240	24·2
			$K = 21.4$				$K = 24.3$

Lässt man aber die korrodierten Platten über Nacht in destilliertem Wasser liegen, so fangen sie am nächsten Tage sofort an mit maximaler Geschwindigkeit in Lösung zu gehen (Tabelle 6). In diesem Falle fehlt die Induktionsperiode.

Aus den in der Tabelle 6 mitgeteilten Resultaten ersieht man, dass die einmal aktivierte Oberfläche des Cadmiums auch unter Wasser aktiv verbleibt.

Um den Einfluss der Rührgeschwindigkeit auf den Lösungsvorgang des Cadmiums zu veranschaulichen, führe ich in der Tabelle 7

Tabelle 7. Lösungsgeschwindigkeit des Cd in 10 norm. HCl unter Umrührung. Temperatur = 25°. Umdrehungszahl = 300 in der Minute.

Versuch 5a. $D = 1.74$ cm. $F = 2.378$ cm². — Versuch 5b. $D = 1.73$ cm. $F = 2.351$ cm².

Zeit: t in Min.	Volum: v in cm³	$\frac{\Delta v}{\Delta t} \cdot 10^3$	K	Zeit: t in Min.	Volum: v in cm³	$\frac{\Delta v}{\Delta t} \cdot 10^3$	K
60	27·2	191	—	60	26·3	186	—
120	63·6	255	25·5	120	64·4	270	27·0
180	101·6	266	26·1	180	105·9	294	28·2
240	141·3	278	26·6	240	148·1	298	28·7
Die Platten wurden über Nacht in destilliertem Wasser gelassen und am folgenden Tage in derselben Säure untersucht							
60	39·3	275	27·5	60	45·3	321	32·1
120	80·3	287	28·1	120	90·3	317	31·9
180	119·1	272	27·8	180	134·1	313	31·7
			$K = 26.9$				$K = 29.9$

die Resultate zweier Parallelversuche an, in welchen die Cadmiumplatten in ständige Rotation versetzt waren.

Vergleichen wir die Geschwindigkeitskonstanten der Tabelle 6 ohne Umrührung ($K_0 = 22{\cdot}8$) mit den Konstanten der Tabelle 7 bei 300 Umdrehungen der Platte in der Minute ($K_{300} = 28{\cdot}4$), so ersehen wir daraus, dass in 10fach normaler Salzsäure die Durchmischung der Säure einen merklichen Einfluss auf die Lösungsgeschwindigkeit des Cadmiums ausübt, während in verdünnteren Säuren die Geschwindigkeit des Prozesses durch Umrühren nicht beeinflusst wird. Im letzteren Fall wird also der Auflösungsvorgang durch die Diffusion nur unwesentlich bestimmt, und die Hauptrolle spielt (wie auch beim Aluminium) der chemische Vorgang an der Grenze zwischen dem Metall und der Säure.

3. Einfluss der Temperatur.

Um den Temperaturkoeffizienten der Reaktion zwischen Cadmium und Salzsäure zu bestimmen, habe ich noch einige Messungen der Lösungsgeschwindigkeit bei 50° angestellt, deren Ergebnisse in den Tabellen 8 bis 10 zusammengestellt sind.

Verwenden wir die bekannte Formel von van 't Hoff[1]):

$$\log K = a + bt,$$

so können wir aus unseren Versuchen die Werte von b berechnen:

$$b = \frac{\log K_{50} - \log K_{25}}{25}.$$

Tabelle 8. Lösungsgeschwindigkeit des Cd in 6 norm. HCl unter Umrührung. Temperatur = 50°. Umdrehungszahl = 300 in der Minute.

Versuch 10a. $D = 1{\cdot}74$ cm. $F = 2{\cdot}378$ cm². — Versuch 10b. $D = 1{\cdot}73$ cm. $F = 2{\cdot}351$ cm².

Zeit: t in Min.	Volum: v in cm³	$\frac{\Delta v}{\Delta t} \cdot 10^3$	K	Zeit: t in Min.	Volum: v in cm³	$\frac{\Delta v}{\Delta t} \cdot 10^3$	K
60	4·1	29	—	60	4·1	29	—
120	8·6	31	—	120	8·6	31	—
180	13·5	34	—	180	13·3	33	—
1140	108·3	42	6·9	1140	103·6	40	6·7

[1]) J. H. van 't Hoff, Vorlesungen über theoretische Chemie, Braunschweig 1898, S. 224.

Tabelle 9. Lösungsgeschwindigkeit des *Cd* in 8 norm. *HCl* unter Umrührung. Temperatur = 50°. Umdrehungszahl = 300 in der Minute.

Versuch 8a. $D = 1{\cdot}73$ cm. $F = 2{\cdot}351$ cm². — Versuch 8b. $D = 1{\cdot}73$ cm. $F = 2{\cdot}351$ cm².

Zeit: t in Min.	Volum: v in cm³	$\frac{\Delta v}{\Delta t} \cdot 10^3$	K	Zeit: t in Min.	Volum: v in cm³	$\frac{\Delta v}{\Delta t} \cdot 10^3$	K
30	16·4	232	—	30	16·6	235	—
60	34·0	249	—	60	35·4	266	—
90	52·7	265	—	90	55·1	279	—
120	72·7	283	35·4	120	75·2	285	35·6
150	92·3	278	35·1	150	94·6	275	35·0
180	111·5	271	34·7	180	113·8	272	34·7
210	129·9	262	34·2	210	132·3	262	34·2
240	148·5	262	33·9	240	150·9	264	33·9
270	167·3	266	33·8	270	169·6	265	33·8
			$K = 34{\cdot}5$				$K = 34{\cdot}5$

Tabelle 10. Lösungsgeschwindigkeit des *Cd* in 10 norm. *HCl* unter Umrührung. Temperatur = 50°. Umdrehungszahl = 300 in der Minute.

Versuch 6a. $D = 1{\cdot}70$ cm. $F = 2{\cdot}270$ cm². — Versuch 6b. $D = 1{\cdot}74$ cm. $F = 2{\cdot}378$ cm².

Zeit: t in Min.	Volum: v in cm³	$\frac{\Delta v}{\Delta t} \cdot 10^3$	K	Zeit: t in Min.	Volum: v in cm³	$\frac{\Delta v}{\Delta t} \cdot 10^3$	K
15	15·6	458	—	15	15·8	443	—
30	28·5	382	—	30	28·5	356	—
45	41·7	385	—	45	41·7	367	—
60	55·3	402	—	60	55·4	384	—
75	69·5	417	—	75	69·8	404	—
90	84·3	434	43·5	90	84·6	418	41·8
105	99·0	434	43·3	105	99·6	418	41·8
120	113·8	434	43·4	120	114·5	418	41·8
135	128·3	426	43·1	135	129·3	418	41·8
150	143·1	434	43·2	150	144·0	412	41·6
			$K = 43{\cdot}3$				$K = 41{\cdot}7$

Der Geschwindigkeitsquotient für je 10° Temperaturerhöhung wird daraus durch Logarithmieren erhalten:

$$\log \frac{K_{t+10}}{K_t} = 10\,b.$$

In der Tabelle 11 sind nun die Geschwindigkeitskonstanten bei 25° und 50° zusammengestellt nebst den daraus berechneten Quotienten für 10° Temperaturerhöhung.

Tabelle 11.

Zusammenstellung der Geschwindigkeitskonstanten und der Quotienten der Geschwindigkeiten für je 10°.

Konzentration d. HCl	K_{25}	K_{50}	$\frac{K_{t+10}}{K_t}$
6 fach norm.	1·74	6·9	1·74
8 „ „	7·27	34·5	1·86
10 „ „	28·4	42·5	1·17

Der Quotient der Lösungsgeschwindigkeiten des Cadmiums für je 10° ist in 6 norm. und 8 norm. Salzsäure nicht weit von 2 entfernt. Er hat also den normalen Wert, welcher dem Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeiten in homogenen chemischen Vorgängen entspricht. Mit steigender Konzentration der Säure nimmt der „Quotient" ab, wie das auch in bezug auf die Lösungsgeschwindigkeit des Aluminiums festgestellt worden war[1]). In 10 fach normaler Säure finden wir einen „Quotienten" von derselben Grössenordnung wie beim Magnesium[2]). Wir haben hier also, in Übereinstimmung mit der Theorie von JABLCZYNSKI[3]), einen gemischten Vorgang vor uns, dessen Geschwindigkeit sowohl von der chemischen Reaktion wie auch von der Diffusion bestimmt wird. Je stärker die Konzentration der Säure und je höher die Temperatur, um so mehr überwiegt der Einfluss der Diffusion, während die Geschwindigkeit des chemischen Vorgangs eine immer mehr untergeordnete Rolle spielt.

4. Zusammenfassung.

Reines Cadmium zeigt in bezug auf die Kinetik seiner Auflösung in Säuren gewisse Ähnlichkeit mit Zink und Aluminium. Es löst sich mit messbarer Geschwindigkeit in Salzsäure, wenn ihre Konzentration nicht kleiner als 6 fach normal ist. Der Auflösungsvorgang wird durch eine Induktionsperiode eingeleitet, nach deren Ablauf die Lösung des Metalls gleichmässig stattfindet. An aktivierten Oberflächen findet die Auflösung von vornherein mit gleichmässiger Geschwindigkeit statt. Die Aktivität der Cadmiumplatten bleibt auch unter Wasser bestehen. Eine Durchrührung der Säure macht sich nur bei grosser Konzentration derselben (10 fach normal) bemerkbar.

[1]) M. CENTNERSZWER und W. ZABLOCKI, Z. physikal. Chem. **122**, 472. 1926.
[2]) M. CENTNERSZWER, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **42**, 1069. 1923.
[3]) K. JABLCZYNSKI und E. HERMANOWICZ, Roczniki chemii **6**, 469. 1926.

Der Quotient der Lösungsgeschwindigkeiten des Cadmiums für je 10° Temperaturerhöhung nähert sich der Zahl 2, welche VAN 'T HOFF als kennzeichnend für chemische Prozesse erkannt hat.

Die beiden letzten Tatsachen machen es wahrscheinlich, dass bei der Auflösung des Cadmiums der chemische Vorgang an der Grenze zwischen Metall und Säure die primäre Rolle spielt und die Geschwindigkeit des Gesamtvorgangs bestimmt, während der Diffusion hierbei nur eine untergeordnete Rolle zukommt. Bei höherer Konzentration der Säure, sowie auch bei höherer Temperatur steigt die „chemische" Reaktionsgeschwindigkeit so weit, dass die Diffusion immer mehr an Bedeutung gewinnt. Wir haben dann einen „gemischten" Vorgang — im Sinne von JABLCZYNSKI — vor uns.

Herrn Ing.-Technologen L. TIEMAN spreche ich für die Unterstützung bei diesen Versuchen meinen besten Dank aus.

Riga, Physikalisch-chemisches Laboratorium der Lettländischen Universität.

Über das refraktometrische Verhalten und den Zustand von gelösten Ammoniumsalzen und starken Säuren[1]).

Von

K. Fajans.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 28. 8. 28.)

Inhalt.

Während die neuerdings als allgemeine Eigenschaft auch der starken Elektrolyte nachgewiesene Konzentrationsabhängigkeit der Refraktion, im Falle der Salze sich durchweg durch die Annahme der Bildung undissoziierter Anteile und durch die gegenseitige, deformierende, Wirkung der im direkten Kontakt miteinander stehenden Ionen deuten liess (Abschnitt 1), stiess die Erklärung des starken Konzentrationsganges der Refraktion der Salzsäure zunächst auf Schwierigkeiten (2), die sich nun auf Grund neuer experimenteller Untersuchungen (3, 4) beseitigen lassen. Es wurde früher angenommen, dass die weitgehende Analogie, welche NH_4^+ und OH_3^+ mit Rb^+ in bezug auf ihre Feldwirkung im Gitter zeigen, sich auch auf die Bildung des undissoziierten Anteils mit Cl^- in Lösung und auf die deformierende Wirkung auf das Anion im Molekül erstreckt, und dass deshalb die Bildung von undissoziiertem OH_3Cl von einer nur geringen Änderung der Refraktion begleitet sein kann. Die Betrachtung der Flüchtigkeit und Zersetzlichkeit von NH_4Cl und OH_3Cl lehrt indessen (5, 6), dass man in bezug auf die Deformation, die NH_4^+ und OH_3^+ durch ein Anion erfahren, sowie in bezug auf ihre deformierende Wirkung auf Anionen unterscheiden muss, ob diese Kationen von Anionen symmetrisch von mehreren Seiten umgeben (Gitter) oder nur einseitig (Molekül) gebunden sind. Im letzteren Falle kann sich die Verschieblichkeit der H-Kerne innerhalb des NH_4^+ und insbesondere innerhalb des OH_3^+ in der Annäherung eines der H-Kerne an das Anion und in einer Verstärkung der aktiven deformierenden Wirkung des Kations geltend machen. Es stösst deshalb die Deutung des im Vergleich zu $RbCl$ stärkeren Konzentrationsganges der Refraktion vom Ammoniumchlorid (4) und des noch wesentlich stärkeren von Salzsäure, im Sinne einer Bildung von undissoziiertem NH_4Cl bzw. OH_3Cl vom refraktometrischen Standpunkt aus auf keine Schwierigkeiten mehr. In bezug auf die Existenzfähigkeit in Lösung dieser im Dampfzustande sehr unstabiler Moleküle lässt sich (7) allerdings nur so viel sagen, dass in Lösung im Vergleich zum Dampf eine Verschiebung des Gleichgewichts mit den Zersetzungsprodukten (NH_3, HCl bzw. OH_2, HCl) zugunsten der Moleküle NH_4Cl und OH_3Cl zu erwarten ist.

---

[1]) VIII. Mitteilung der „Refraktometrischen Untersuchungen". Von den früheren Mitteilungen werden hier öfters zitiert werden: I. K. Fajans und G. Joos, Z. Physik **23**, 1. 1924. III. K. Fajans, Trans. Faraday Soc. **23**, 357. 1927. Diskussion dazu S. 375. V. K. Fajans, H. Kohner und W. Geffcken, Z. Elektrochem. **34**, 1. 1928. VII. K. Fajans, Z. Elektrochem. **34**, 502. 1928.

Es wird gezeigt (9—12, Tabelle 3), dass die für gelöste Natriumsalze einer Reihe von Säuren bei steigender Konzentration beobachteten Änderungen der Refraktion in bezug auf das Vorzeichen und die relative Stärke mit den Änderungen übereinstimmen, welche die Refraktion dieser Säuren beim Übergang von unendlich verdünnter Lösung zur homogenen undissoziierten Säure erfährt. Da im letzteren Falle die Änderung sicher auf der Bildung undissoziierter Moleküle aus den Ionen der Lösung beruht, gewinnt durch diesen Parallelismus die Auffassung, dass dies auch für die Konzentrationsgänge der Salze der Fall ist, eine weitere wertvolle Stütze.

1. Noch vor kurzem konnten für viele gelöste starke Elektrolyte keine Änderungen der LORENTZ-LORENZschen Refraktion mit der Konzentration festgestellt werden, die die Versuchsfehler mit Sicherheit überschreiten würden[1]). Wie jedoch in Arbeiten mit H. KOHNER und W. GEFFCKEN (III, V, VII) gezeigt wurde, *lässt sich bei genügender Messgenauigkeit bei den allermeisten Elektrolyten eine stärkere oder schwächere Abhängigkeit der Refraktion von der Konzentration nachweisen* (vgl. Fig. 1). Zur Deutung dieser Abhängigkeit wurde angenommen, dass die bei steigender Konzentration teils negativen, teils positiven Änderungen der Refraktion auf das Entstehen in zunehmender Menge solcher Kombinationen entgegengesetzt geladener Ionen zurückzuführen sind, die ohne Zwischenschaltung von Wassermolekülen in direktem Kontakt miteinander stehen, d. h. *undissoziierte Anteile* bilden. Alle für mehr als 20 Salze beobachteten Konzentrationsgänge stehen mit dieser Auffassung und mit den aus anderen Beobachtungen bekannten refraktometrischen Effekten der Einwirkung der Ionen aufeinander und auf Moleküle des umgebenden Lösungsmittels dem Vorzeichen nach in bester Übereinstimmung, und auch die Stärke der Gänge zeigt eine plausible Abstufung.

2. *Die Deutung* des im Falle der *Lösungen der Salzsäure* von G. HÜTTIG und H. KÜKENTHAL[2]) gemessenen *starken negativen Ganges* (vgl. Fig. 1) stiess jedoch zunächst (vgl. III, S. 368ff.) *auf Schwierigkeiten.* In diesen Lösungen musste von vornherein mit folgenden Zuständen von HCl gerechnet werden, von welchen je nach der Gesamtkonzentration sehr verschiedene Anteile zugegen sein können:

a) Undissoziierte Moleküle $HCl_{\text{und.}}$.

---

[1]) Vgl. z. B. A. HEYDWEILLER, Physikal. Ztschr. **26**, 526. 1925. [2]) G. HÜTTIG und H. KÜKENTHAL, Z. Elektrochem. **34**, 14. 1928.

b) Durch Aufnahme eines Moleküls von H_2O dissoziiert HCl unter Bildung von OH_3^+ und Cl^-. Man kann annehmen, dass diese Ionen des salzartigen, in festem Zustande bekannten[1]) Hydrats OH_3Cl,

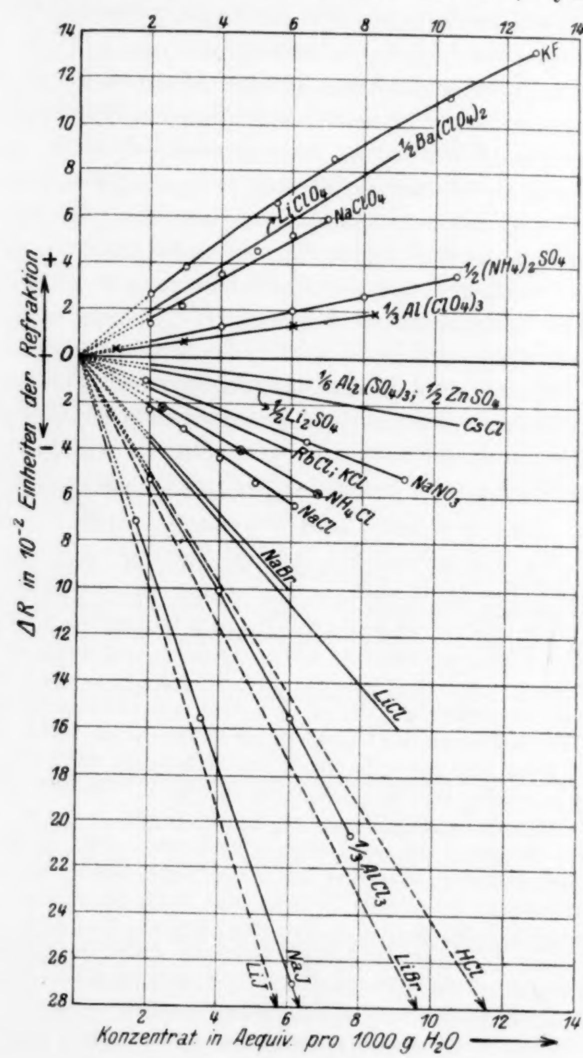


Fig. 1.
Konzentrationsabhängigkeit der Äquivalentrefraktion gelöster starker Elektrolyte.

[1]) Vgl. Abegg, Handb. d. anorgan. Chem. [IV], **2**, 137. 1913. H. G. Grimm, Z. Elektrochem. **31**, 474. 1925.

des Hydroxoniumchlorids, zu einem Teil auch in der Lösung, ganz analog wie das für die übrigen Salze angenommen wurde, in unmittelbarem Kontakt miteinander ohne Zwischenschaltung weiterer Wassermoleküle bleiben können, so dass also mit undissoziierten Anteilen dieses Hydroxoniumchlorids zu rechnen ist.

c) Durch Zwischenschaltung weiterer Wassermoleküle dissoziiert auch dieses Salz unter Bildung der hydratisierten Ionen OH_3^+ und Cl^-, welche in genügend verdünnter Lösung praktisch allein vorliegen.

Die Abnahme der Refraktion mit steigender Konzentration der Salzsäure müsste unter Annahme nur dieser drei Zustände auf die Bildung entweder von $HCl_{\text{und.}}$ oder von undissoziiertem OH_3Cl oder von beiden zurückzuführen sein. Der Übergang von dem Zustande vollkommener Dissoziation zu dem von $HCl_{\text{und.}}$ kam, vom qualitativen Standpunkte aus gesehen, für die Erklärung des negativen Ganges in Betracht, denn dieser Übergang ist in der Tat, wie folgende Gleichung zeigt, mit einer starken Verminderung der Refraktion (um 1·80 Einheiten) verknüpft.

$$OH_3^+ + Cl^- = OH_2 + HCl + \Delta R \qquad (1)$$
$$3{\cdot}11\,^{1)} + 9{\cdot}07\,^{2)} = 3{\cdot}71 + 6{\cdot}67\,^{2)} - 1{\cdot}80.$$

Eine quantitative Betrachtung ergab aber, dass jedenfalls bis zu Konzentrationen von etwa 10 molar der starke Gang unmöglich von der Bildung von $HCl_{\text{und.}}$ merklich beeinflusst sein kann, da die auf

[1]) Der von dem früheren (3·04, vgl. I, S. 31) etwas abweichende Refraktionswert 3·11 für das OH_3^+ ergibt sich folgendermassen. Die auf unendliche Verdünnung extrapolierten Werte sind nach Messungen von H. Kohner für $HClO_4$ 12·67 (vgl. Tabelle 4 dieser Arbeit), bzw. für $^1/_2 H_2SO_4$ 6·80 (vgl. V, Tabelle 3). Nach Abzug der entsprechenden Werte (13·25 bzw. 7·42, ebenda Tabelle 2) für die gelösten Anionen resultiert für das H-Ion der Lösung —0·58 bzw. —0·62, im Mittel —0·60. Diese scheinbare negative Refraktion des H-Ions rührt daher, dass der H-Kern ($R = 0$) bei Anlagerung an ein H_2O die Refraktion (3·71) des letzteren vermindert. Ob in dem somit (I, S. 31) für das gelöste OH_3^+ sich ergebenden Wert 3·71—0·60 = 3·11 auch noch ein merklicher refraktometrischer Effekt der Feldwirkung des OH_3^+ auf das umgebende Wasser enthalten ist, d. h. ob zwischen der Refraktion des gelösten und des gasförmigen OH_3^+ ein in Betracht kommender Unterschied besteht, lässt sich noch nicht mit Sicherheit sagen. Es wird im folgenden kein Unterschied zwischen der Refraktion gasförmiger und gelöster Ionen, bis auf die des H^+ und Na^+ (vgl. Tabelle 3), gemacht, da die Refraktionswerte der übrigen Ionen, für welche sich ein Unterschied zwischen den beiden Zuständen nachweisen liess (I, Tabelle 5, VII, Tabelle 11), in dieser Arbeit nicht herangezogen werden. [2]) Vgl. Tabelle 3 der vorliegenden Arbeit.

Grund seines Partialdruckes über den Lösungen der Grössenordnung nach abschätzbare Konzentration von $HCl_{\text{und.}}$ dafür viel (z. B. für eine 5 mol. Lösung etwa 4000 mal) zu gering ist.

Nun schien es bei der ersten Diskussion dieser Verhältnisse, dass auch die Bildung von undissoziiertem OH_3Cl für die Deutung des Ganges nicht in Betracht kommt und zwar aus folgendem Grunde. Als eine wichtige Bedingung für das Zustandekommen eines negativen Ganges bei Lösungen anderer Salze wurde, in Analogie zu den entsprechenden Verhältnissen bei der Bildung von festen Salzen aus Ionen, der Umstand angesehen, dass bei Vereinigung des Kations mit dem Anion der die Refraktion vermindernde deformierende Einfluss des Kations auf das Anion den die Refraktion erhöhenden Einfluss des Anions auf das Kation überwiegt. Bei analog gebauten Kationen nimmt nun mit steigendem Radius ihre aktive deformierende Wirkung ab, ihre passive Deformierbarkeit zu, aus beiden Gründen muss somit bei Vereinigung mit einem bestimmten Anion zu einem Mol des Kristalls oder Moleküls die Verminderung der Refraktion mit steigender Grösse des Kations kleiner werden (I, VII).

Für die Bildung kristallisierter Alkalihalogenide aus Ionen ist das durchaus der Fall, und zwar galt (I, Tabelle 1) auf Grund der Messungen an Lösungen von A. Heydweiller[1]) und einer Zusammenstellung der Refraktionswerte fester Alkalihalogenide von K. Spangenberg[2]) für die Chloride (mit dem eingeklammerten Wert beim $RbCl$):

Tabelle 1.

	$LiCl$	$NaCl$	KCl	$RbCl$
$\Delta R = R_{\text{krist.}} - R_{\text{Lös.}}$	−0·99	−0·68	−0·38	−0·29 (−0·03)

Beim $RbCl$ schien der Effekt der Einwirkung des Kations auf das Anion durch den umgekehrten Effekt praktisch (bis auf 0·03) aufgehoben zu sein, und es wurde folglich angenommen, dass auch in Lösungen die Bildung von undissoziiertem $RbCl$ aus den Ionen keinen leicht merklichen refraktometrischen Effekt verursacht.

[1]) A. Heydweiller, Physikal. Ztschr. **26**, 526. 1925. [2]) K. Spangenberg, Z. Kristallogr. **53**, 499. 1923.

Nun liegt das Molvolumen der Ammoniumsalze nahe dem der Rubidiumsalze[1]) und das Molvolumen von OH_3ClO_4 ist praktisch identisch mit dem von NH_4ClO_4[2]). Zwischen dem allgemeinen Verhalten des Ammoniumions und dem der Alkaliionen wurde aber stets eine weitgehende Analogie angenommen, die vom Standpunkte des Atombaus eine tiefere Begründung dadurch erhielt[3]), dass die äussere Elektronenhülle des NH_4^+ dieselbe Zahl von Elektronen enthält wie die der Edelgase oder der edelgasähnlichen Alkaliionen, was in gleicher Weise auch für das Hydroxoniumion gilt[4]). Es schien deshalb, dass man das NH_4^+ und OH_3^+ auch in bezug auf ihre Feldwirkung in Lösung nahe dem Rb^+ stellen darf. Deshalb wurde geschlossen, dass der refraktometrische Effekt der Bildung von undissoziiertem OH_3Cl, wenn er überhaupt merklich sein sollte, nur sehr schwach sein könnte.

Um nun den negativen Gang in Fig. 1 bei der Salzsäure, der stärker als der bei $NaCl$ und selbst als der bei $LiCl$ ist, zu erklären, wurde die Annahme gemacht, dass er auf die Bildung des komplexen Ions ClH_2^+ zurückzuführen sei. Doch wies J. N. Brönsted (III, S. 375) darauf hin, dass das Vorhandensein grösserer Konzentrationen von ClH_2^+ in wässrigen Lösungen bei HCl basische Eigenschaften von ähnlicher Stärke voraussetzen würde, wie sie H_2O aufweist, was sehr unwahrscheinlich ist.

Es musste (III, S. 376) deshalb auf die Möglichkeit zurückgegriffen werden, dass der Konzentrationsgang der Refraktion bei HCl doch durch die Bildung von undissoziiertem OH_3Cl bedingt wird.

3. Und in der Tat haben neue experimentelle Untersuchungen gezeigt, dass die oben angeführte Betrachtung, die diese Möglichkeit auszuschliessen schien, aus folgenden Gründen unberechtigt war.

Zunächst haben die im hiesigen Laboratorium an sorgfältig gereinigtem Rubidiumchlorid ausgeführten refraktometrischen Messungen gezeigt (vgl. Tabelle 2), dass der früher angenommene so kleine Wert von ΔR der Tabelle 1 für dieses Salz nicht richtig war.

---

[1]) So gilt für das Molvolumen der Sulfate nach Tutton (vgl. Abegg, Handb. d. anorg. Chem. [III], 3, 242): in cm³: Rb_2SO_4 73·77, $(NH_4)_2SO_4$ 74·63, Cs_2SO_4 85·17. Es steht also das Ammonium zwischen Rubidium und Caesium und zwar wesentlich näher dem ersteren. [2]) Vgl. M. Volmer, Ann. Chem. **440**, 200. 1924. [3]) W. Kossel, Ann. Phys. **49**, 229. 1916. [4]) Vgl. dazu besonders den Hydridverschiebungssatz von H. G. Grimm, loc. cit. und „Atomchemie" in Handb. d. Physik **24**, 519. 1927.

Tabelle 2.

	Früher	Jetzt
$R_{\text{krist.}}$	12·55 [1]	12·55 [2]
$R_{\text{Lös.}}$	12·58 [3]	12·84 [4]
ΔR	— 0·03	— 0·29

Der neue Wert für $R_{\text{Lös.}}$ ist grösser als der früher angenommene, und es resultiert jetzt für die Bildung des Kristalls aus Ionen ein deutlicher negativer Effekt (— 0·29). Deshalb ist auch bei der Bildung von gelösten undissoziierten Molekülen $RbCl$ aus den Ionen eine Abnahme der Refraktion zu erwarten und in der Tat ergaben die Messungen von W. Geffcken für $RbCl$-Lösungen steigender Konzentration einen deutlich negativen Gang (Fig. 1), der innerhalb der Versuchsfehler mit dem für KCl übereinstimmt.

4. Würde das Verhalten des Ammoniumions auch in der Lösung gleich dem des Rb^+ sein, so müsste der Gang für NH_4Cl ebenfalls mit dem von $RbCl$ zusammenfallen. Das ist jedoch nicht der Fall (Fig. 1), der Konzentrationsgang der Refraktion beim Ammoniumchlorid ist deutlich stärker als der für Rubidiumchlorid oder Kaliumchlorid.

Da die Stärke des Ganges auf Grund des vertretenen Standpunktes einerseits von der Veränderung der Refraktion pro 1 Mol der gebildeten undissoziierten Teilchen, andererseits von dem Rückgang der Dissoziation bei einer bestimmten Konzentrationsänderung abhängt, so lässt sich auf Grund der Fig. 1 nur so viel sagen, dass entweder die Tendenz zur Molekülbildung mit Cl^- in Lösung oder die deformierende Wirkung auf dieses Ion im Molekül oder beide Faktoren für das NH_4^+ stärker sind als für Rb^+ und selbst als für das kleinere K^+.

Für dieses abweichende Verhalten des NH_4^+ bei Molekülbildung, trotz der weitgehenden Analogie zu Rb^+ im Kristall, lassen sich sowohl Analogien zu anderen Eigenschaften der betreffenden Verbindungen als auch Gründe in der Struktur des Ions finden.

---

[1]) Nach K. Spangenberg, loc. cit. [2]) Nach Messungen von P. Wulff und A. Heigl, vgl. VI, VII. [3]) Nach A. Heydweiller, loc. cit., Tabelle 14, ein auf Grund von Messungen an mehreren Rb-Salzen ausgeglichener Wert (vgl. I, Tabelle 1). Die beiden Werte für $R_{\text{Lös.}}$ beziehen sich auf unendliche Verdünnung. [4]) Nach Messungen von W. Geffcken (V).

5. Das im $NaCl$- bzw. $CsCl$-Gitter kristallisierende Ammoniumchlorid ist sehr leicht flüchtig, einerseits unter Dissoziation in NH_3 und HCl, andererseits, nach Angaben mehrerer Autoren, unter Bildung undissoziierter Dampfmoleküle NH_4Cl, welche zwar in bezug auf $NH_3 + HCl$ unstabil sind, aber bei sorgfältigem Ausschluss des die Zersetzung katalysierenden Wasserdampfes bis zu erheblichen Konzentrationen erhältlich sein sollen[1]).

Zeigt die Zersetzlichkeit der dampfförmigen NH_4Cl-Moleküle die grosse Tendenz des einen H-Kernes des NH_4^+ zum Cl^- überzugehen[2]), so kann der Grund zu der Flüchtigkeit des im Gitteraufbau den Alkalihalogeniden ganz analogen festen Salzes auch nur in einer Besonderheit im Bau des Dampfmoleküls liegen. Es ist naheliegend anzunehmen, dass die hohe Sublimationswärme, welche die der idealen Ionenbindung nahe stehenden Salze aufweisen, im Falle des NH_4Cl bei der Abtrennung des Moleküls vom Gitter eine erhebliche Erniedrigung erfährt, und zwar infolge des Freiwerdens von Deformationsenergie. Infolge der einseitigen Beanspruchung durch das Cl^- wird das Ammoniumion im Molekül nicht nur auf die Weise deformiert wie ein Alkaliion, indem die Elektronenhülle des Kations von dem Anion entfernt, der Kern des Atoms (der Stickstoffkern) dem Anion genähert wird, sondern es werden auch die in der Elektronenhülle des NH_4^+ steckenden H-Kerne ebenfalls dem Cl^- genähert. Man kann das Molekül NH_4Cl als einen Zwischenzustand bei dem Übergang von dem Zustand eines Kontaktes der unveränderten Ionen NH_4^+ und Cl^- und dem eines Gemenges von NH_3 und HCl ansehen. Da die Refraktion für das erste System $4{\cdot}28 + 9{\cdot}07 = 13{\cdot}35$, für das zweite $5{\cdot}61 + 6{\cdot}67 = 12{\cdot}28$ beträgt, kann dem Zwischenzustand[3]) eine im Vergleich zu den Ionen erheblich erniedrigte Refraktion zukommen[4]). Oder anders aus-

---

[1]) Vgl. die neueste Arbeit über diesen Gegenstand: H. BRAUNE und S. KNOKE (Z. physikal. Chem. **135**, 49. 1928), wo die frühere Literatur angeführt ist.
[2]) Die Verschieblichkeit eines der H-Kerne von NH_4^+ in der Richtung zu einem das Kation deformierenden Anion ist bereits von V. M. GOLDSCHMIDT (Geochem. Verteilungsgesetze VII, S. 67, 1927; Ber. Dtsch. Chem. Ges. **60**, 1283. 1927) zur Deutung der Kristallstruktur (Wurtzitstruktur) und der Zersetzlichkeit von NH_4F herangezogen worden. [3]) Wenn sich undissoziiertes dampfförmiges NH_4Cl erhalten lässt, dürfte es möglich sein, seine Refraktion im Rahmen der im hiesigen Laboratorium im Gang befindlichen interferometrischen Messungen an Gasen und Dämpfen (vgl. VII) direkt zu bestimmen. [4]) In bester Übereinstimmung mit dieser Betrachtung steht der positive Kon-

gedrückt: Man kann erwarten, dass der innerhalb des NH_4^+ verschobene und dem Chlor genäherte H-Kern auf das Anion eine verstärkte, die Refraktion des Cl^- erniedrigende deformierende Wirkung ausübt. Daraus ist ersichtlich, dass man bei solcher einseitiger Betätigung des NH_4^+ im Molekül dieses nicht ohne weiteres mit dem Rb^+ vergleichen darf, so dass der gegenüber $RbCl$ stärkere Konzentrationsgang der Refraktion im Falle des NH_4Cl nicht im Widerspruch zu dem Verhalten der kristallisierten Salze steht.

6. Nun ist die Verschieblichkeit eines der drei H-Kerne im Hydroxoniumion sicherlich noch wesentlich stärker als die der H-Kerne im NH_4^+, wie z. B. aus folgendem hervorgeht. Das feste Hydrat $HCl.H_2O$, welches man ja für das kristallisierte Hydroxoniumsalz OH_3Cl halten darf, schmilzt bei —15° C und übt beim Schmelzpunkt einen so hohen Partialdruck (17·3 Atm.)[1]) von HCl aus, dass hier die starke Verschiebbarkeit eines H-Kernes von OH_3^+ zu Cl^- bereits bei so tiefer Temperatur leicht zu einem vollkommenen Übergang führen kann.

Wenn also ein Molekül OH_3Cl überhaupt unter gewissen Bedingungen existenzfähig ist, wird es sich als Übergangsstadium zwischen dem Zustande der unveränderten Ionen OH_3^+, Cl^- und dem eine um 1·80 kleinere Refraktion aufweisenden Zustand der Moleküle OH_2, HCl [vgl. Gleichung (1)] noch mehr dem letzteren Zustand nähern als das beim NH_4Cl der Fall ist und deshalb eine wesentlich kleinere Refraktion als die freien Ionen aufweisen. Mit anderen Worten: man darf voraussetzen, dass das OH_3^+, obwohl es im Gitter nahezu die gleiche Grösse aufweist wie NH_4^+ und Rb^+, im Molekül eine wesentlich stärkere deformierende Wirkung auf ein benachbartes Anion auszuüben ver-

---

zentrationsgang im Falle von $(NH_4)_2SO_4$ (vgl. Fig. 1). Man kann auch hier das undissoziierte Molekül als einen Zwischenzustand bei dem mit einer Zunahme der Refraktion verknüpften Übergang von $NH_4^+ + {}^1/_2 SO_4^{--} = 4·28 + 7·42 = 11·70$ zu $NH_3 + {}^1/_2 H_2SO_4 = 5·61 + 6·75 = 12·36$ betrachten. Diese Betrachtungen stehen in gewisser Analogie zu dem Vergleich der drei Systeme $Cl^- + H^+$ (Refraktion 9·07 + 0·00), ClH (6·67), Argonatom (4·20). Im ersten dieser Zustände befindet sich der H-Kern in unendlicher Entfernung vom Kern des Cl^-. Den Atomkern des Argons kann man sich entstanden denken durch Vereinigung jener beiden Kerne. Das ClH stellt nun einen Übergangszustand zwischen den beiden anderen dar, und zwar sowohl in bezug auf die Grösse der Refraktion als auch auf die Lage des in der Elektronenhülle des Cl^- steckenden H-Kernes. Vgl. M. Born und W. Heisenberg, Z. Physik **23**, 388. 1924. K. Fajans, Z. Kristallogr. **61**, 18. 1925.

[1]) Vgl. Abegg, Handb. (IV), **2**, 137. 1913.

mag als diese Ionen, so dass gegen die früher abgelehnte Annahme, der starke Konzentrationsgang der Refraktion für gelöstes HCl sei auf die Bildung von undissoziiertem OH_3Cl zurückzuführen, vom refraktometrischen Standpunkt aus keine Bedenken mehr bestehen.

7. Es fragt sich allerdings, ob die undissoziierten Moleküle NH_4Cl, welche im Dampfzustande, in Gegenwart von Spuren von Wasserdampf, bei Temperaturen über 250° C so weitgehend in NH_3 und HCl dissoziieren, dass die Gleichgewichtskonzentration von NH_4Cl unmerklich klein ist[1]), in wässriger Lösung in refraktometrisch nachweisbaren Konzentrationen zugegen sein können. Da über die genaue Lage des Dissoziationsgleichgewichts und über die Dissoziationswärme im Dampf auch bei höheren Temperaturen nichts Sicheres bekannt ist, lässt sich eine Umrechnung auf Zimmertemperatur nicht durchführen und deshalb die obige Frage nicht bündig beantworten. Doch kann man auf folgendem Wege wahrscheinlich machen, dass das Gleichgewicht

$$NH_3 + HCl_{\text{und.}} = NH_4Cl_{\text{und.}} + U \text{ kcal} \tag{2}$$

in wässeriger Lösung im Vergleich zum Dampf nach rechts verschoben ist.

In den einige Mole Salz pro Liter enthaltenden gesättigten Lösungen von Alkalihalogeniden und von anderen leicht löslichen starken Elektrolyten, dürfte nach Aussage von optischen[2]) und thermochemischen[3]) Methoden, der undissoziierte Anteil die Grössenordnung von mehreren Prozenten, d. h. seine Konzentration, die Grössenordnung von 0·1 bis 1 Mol/Liter besitzen. Trotzdem ist der dem Dampfdruck des festen Salzes gleiche Partialdruck des Salzes über der Lösung bei gewöhnlicher Temperatur unmerklich klein. Es müssen also zwischen den undissoziierten Salzmolekülen und dem Wasser sehr starke Kräfte herrschen, was verständlich ist, da diese der idealen Ionenbildung nahe stehenden Moleküle sehr hohe Dipolmomente besitzen. Dementsprechend ist auch die Lösungswärme der undissoziierten Salzmoleküle sehr hoch. Die auf Zimmertemperatur umgerechnete Sublimationswärme etwa von $RbCl$ ergibt sich zu —50 kcal[4]), die Lösungswärme zu einer weitgehend dissoziierten

---

[1]) Vgl. H. Braune und S. Knoke, loc. cit. [2]) III und H. v. Halban und J. Eisenbrand, Z. physikal. Chem. **132**, 401, 433. 1928. [3]) W. Nernst, Z. physikal. Chem. **135**, 237. 1928. [4]) Nach einer noch unveröffentlichten Arbeit mit O. Stelling, und zwar aus der ganzen Verdampfungswärme 37·8 kcal des geschmolzenen

wässrigen Lösung beträgt für das feste *RbCl* —5 kcal, für die Dampfmoleküle somit +45 kcal. Da die teils negativen, teils positiven Dissoziationswärmen in Lösung allgemein[1]) von der Grössenordnung von wenigen Kilogrammkalorien sind, wollen wir sie vernachlässigen und erhalten für die Lösungswärme des *RbCl*-Dampfes zu undissoziiertem *RbCl* ebenfalls etwa +45 kcal. Bezeichnet man die Wärmetönung der der Gleichung 2 entsprechenden Reaktion, je nachdem ob sie sich in Lösung oder im Dampf abspielt, mit U_L und U_D, so gilt

$$U_L = U_D + L_{NH_4Cl\,\text{und.}} - L_{NH_3+HCl}, \tag{3}$$

wo L die entsprechenden Lösungswärmen bedeuten. Nun ist die Lösungswärme von NH_3 in Wasser gleich +9 kcal, die des HCl zum undissoziierten HCl wurde als Mittelwert zwischen den Kondensationswärmen von HCl und von H_2O zu +7 kcal geschätzt (III). Würden die Moleküle von NH_4Cl und $RbCl$ die gleichen Eigenschaften, also auch gleiche Lösungswärmen haben, so würde somit

$$U_L = U_D + 45 - 16 = U_D + 29 \text{ kcal} \tag{4}$$

sein, was in der Tat einer erheblichen Begünstigung von $NH_4Cl_{\text{und.}}$ in der Lösung im Vergleich zum Dampf entsprechen würde[2]).

Falls, wie es wahrscheinlich ist, der Zustand von $NH_4Cl_{\text{und.}}$, infolge der abweichenden Deformationsverhältnisse weiter von der idealen Ionenbindung entfernt ist als der eines *RbCl*-Moleküls, wird nicht nur die Verdampfungswärme, sondern zwangsläufig auch die Lösungswärme des ersten Salzmoleküls kleiner als die des zweiten sein, so dass $U_L - U_D$ für $NH_4Cl_{\text{und.}}$ kleiner sein dürfte als eben berechnet wurde. Jedenfalls zeigt aber die obige Überlegung, dass die Existenz eines merklichen undissoziierten Anteils in Lösungen von

---

RbCl bei 1250° C (H. v. WARTENBERG und H. SCHULZ, Z. Elektrochem. 27, 568. 1921), nach Abzug von 3 kcal für die äussere Arbeit, Addition der Schmelzwärme 6 kcal und von (1250 —25°) · (14 —6·5) = 9·2 kcal für die Zunahme der Verdampfungswärme im betreffenden Temperaturgebiet, wobei für die mittlere Molwärme des flüssigen und festen Salzes 14, für die des Dampfes 6·5 cal angenommen wurde.

[1]) Für schwache Säuren und Basen vgl. die Tabellen von LANDOLT-BÖRNSTEIN. Bei ihrem Versuch, Dissoziationswärmen starker Elektrolyte zu ermitteln, erhielten W. NERNST und S. M. NAUDÉ, Z. physikal. Chem. 35, 209. 1928, Werte von der Grössenordnung von —2 bis —3 kcal. [2]) Bei Vernachlässigung von spezifischen Wärmen und chemischen Konstanten würde sich aus $\lg \frac{K_L}{K_D} = \frac{U_L - U_D}{4{\cdot}57\,T}$ eine Veränderung der Gleichgewichtskonstante bei Zimmertemperatur im Verhältnis 10^{22} ergeben.

Ammoniumchlorid nicht von vornherein als unwahrscheinlich gelten kann.

Für das undissoziierte OH_3Cl liegen die Verhältnisse nach dem im Abschnitt 6 Gesagten weniger günstig als für NH_4Cl, für unmöglich wird man aber auch seine Existenz nicht halten brauchen und es erscheint uns zunächst als das naheliegendste, die Ursache des Konzentrationsganges der Refraktion von HCl in Fig. 1 in der Bildung von undissoziiertem Hydroxoniumchlorid zu suchen.

8. Unabhängig von jeder hypothetischen Annahme gilt aber für die Abstufung der Stärke des Konzentrationsganges der Refraktion bei Chloriden die Reihenfolge (vgl. Fig. 1):

$$Cs^+ < Rb^+,\ K^+ < Na^+ < Li^+ < OH_3^+.$$

Dieselbe oder nahezu dieselbe Stellung des Hydroxoniumions in der Reihe der Alkaliionen findet sich auch bei anderen Betätigungen der Ionen in Lösung. Am nächsten den hier beobachteten Effekten steht die von H. v. Halban und J. Eisenbrand[1]) beobachtete Beeinflussung des Absorptionsspektrums des Nitrations durch Kationen, wobei sich der Einfluss von OH_3^+ und Li^+ als wesentlich stärker erwiesen hat als der der übrigen Alkaliionen. v. Halban[2]) deutet diese Beeinflussung des Absorptionsspektrums in der gleichen Weise wie das von uns für die Refraktion geschehen ist, d. h. als Folge der Bildung undissoziierter Anteile und der Deformation des NO_3^- durch die im unmittelbaren Kontakt mit ihm stehenden Kationen. Aber auch die Verdünnungswärmen der Chloride, die in der Reihenfolge K, Na, Li zunehmend positiver werden[3]), erreichen im Konzentrationsgebiet unterhalb etwa 10 norm. die grössten Werte für HCl. Schliesslich nehmen in dieser Reihenfolge[4]) auch die Aktivitätskoeffizienten gleichkonzentrierter Lösungen der Chloride zu und nähern sich für HCl am meisten dem Werte 1.

Man könnte geneigt sein aus dieser Reihenfolge, die bis auf das OH_3^+ die des abnehmenden Ionenradius ist, zu schliessen, dass es sich im Falle der Säuren um die Wirkung eines Ions handelt, das kleiner selbst als Li^+ ist, d. h. nicht um das relativ grosse OH_3^+, sondern um

---

[1]) H. v. Halban und J. Eisenbrand, Z. physikal. Chem. **132**, 401, 433. 1928. [2]) v. Halban, Z. Elektrochem. **34**, 489. 1928. [3]) E. Lange und F. Dürr, Z. physikal. Chem. **121**, 383. 1926. Fortschr. d. Chem., Phys. und physikal. Chem. Bd. 19, Heft 6, S. 77, 1927. [4]) E. Hückel, Ergebn. d. exakt. Naturwiss. 3, 221. 1924. N. Bjerrum, Z. anorgan. Chem. **129**, 333. 1923. G. Scatchard, J. Amer. Chem. Soc. **47**, 661. 1925. Danske Vid. Selsk. Mat. Fis. Medd. VII, Nr. 9. 1926.

den H-Kern selbst. Doch ist, analog wie bei der Konzentrationsabhängigkeit der Refraktion von HCl, auch im Falle der Beeinflussung der Lichtabsorption des NO_3^- in konzentrierten Säurelösungen, von v. Halban und Eisenbrand auf Grund von Dampfdruckdaten gezeigt worden, dass der Effekt bei Konzentrationen bis zu etwa 10 norm. nicht auf die Bildung der undissoziierten Säure HNO_3 zurückgeführt werden kann und diese Möglichkeit wird von den Autoren auch aus optischen Gründen abgelehnt. v. Halban hält es deshalb für das wahrscheinlichste, dass die Konzentrationsabhängigkeit durch die Bildung von undissoziierten Hydroxoniumnitrat bedingt wird.

Für die Deutung der erwähnten Abstufung der Aktivitätskoeffizienten auf Grund der Theorie von P. Debye und E. Hückel wird gewöhnlich angenommen, dass in der angegebenen Reihenfolge der „Ionendurchmesser", d. h. die nächste Entfernung, bis auf die Anion und Kation aneinander in Lösung herankommen können, vom Cs zu Li nicht, wie das im Kristall der Fall ist, abnehmen, sondern zunehmen, und zwar wird als Grund dafür die Zunahme der Hydratation in dieser Reihenfolge geltend gemacht. Von diesem Standpunkte aus wäre es durchaus möglich, dass der „Ionendurchmesser" von OH_3^+ noch grösser als der von Li^+ ist, denn die Hydratationsverhältnisse des OH_3^+ könnten infolge seiner abweichenden Struktur andere sein als die der Alkaliionen.

Wenn aber tatsächlich die kleinste Entfernung, auf welche die Kationen sich dem Chlorion in der Lösung nähern können, vom Cs zu Li zunehmen sollte, so müsste, wie aus dem refraktometrischen Verhalten der Ionen in Kristallen und gasförmigen Molekülen folgt, die die Refraktion vermindernde Wirkung der Kationen auf das Chlorion pro gleiche Zahl solcher unmittelbaren Zusammenlagerungen der Ionen gerechnet, ebenfalls in der Reihenfolge Cs bis Li abnehmen. Da aber weiterhin bei gleicher Konzentration die Zahl solcher Zusammenlagerungen, und zwar auf Grund sowohl der ursprünglichen Theorie von Debye und Hückel als auch der Theorie der Ionenassoziation von N. Bjerrum, mit steigendem „Ionendurchmesser" abnimmt, müsste die Stärke des Ganges vom Cs zum Li abnehmen, und nicht, wie es in Wirklichkeit (Fig. 1) der Fall ist, stark zunehmen.

Daraus folgt aber, dass entweder der in die Theorie von Debye und Hückel eingeführte als „Ionendurchmesser" bezeichnete Parameter nicht die ihm zugeschriebene Bedeutung der kleinstmöglichen Entfernung zwischen entgegengesetzt geladenen Ionen in Lösung be-

sitzt, oder es müsste die Annahme, dass die Konzentrationsgänge der Refraktion auf der den entsprechenden Effekten in Kristallen und Molekülen analogen Beeinflussung der Elektronensysteme der Ionen durch die elektrischen Felder der Nachbarionen beruhen, nicht zu Recht bestehen, und zwar gleichgültig, ob bei dieser grössten Annäherung wasserfreie oder hydratisierte Ionen zur Berührung kommen (III).

Berücksichtigt man aber, dass es sich in unserem Falle um konzentrierte Lösungen (über 2 norm.) handelt, und dass die Anwendung der Theorie von DEBYE und HÜCKEL auf Verdünnungswärmen bereits in einem Gebiet über 0·01 norm. nicht ohne Zusatzannahmen[1]) möglich ist, so wird man in dem erwähnten Widerspruch keinen Grund sehen, unsere sich auf optischem Gebiet bis jetzt so gut bewährte Annahme weiter zu verfolgen. Die Stellung des OH_3^+-Ions in der Reihe der Alkaliionen stösst ja, wie erläutert, in optischer Hinsicht auf keine Schwierigkeiten. Wie sie in bezug auf Verdünnungswärmen und Aktivitätskoeffizienten zu deuten ist, kann erst die Zukunft lehren.

9. Doch bietet das refraktometrische Verhalten gerade der Säuren eine weitere, sehr gewichtige Stütze für die Auffassung, dass die Konzentrationsgänge bei den Salzen durch das Zustandekommen eines direkten Kontaktes zwischen Kation und Anion unter Wegdrängung der sie trennenden Wassermoleküle bedingt werden.

Das sei in den folgenden Abschnitten an Hand der Tabelle 3 gezeigt. In ihr gibt die zweite Spalte die Refraktion des freien Anions an, die dritte die der reinen homogenen undissoziierten Säure, und zwar im gasförmigen Zustande bei den Halogenwasserstoffen, im flüssigen bei den übrigen Säuren.

Einer besonderen Erwähnung (Abschnitt 10) bedürfen nur die Refraktionswerte für die undissoziierte Perchlorsäure und die Salpetersäure.

10. Die in der ersten Mitteilung über die Ionendeformation[2]) erkannte geringe Deformierbarkeit des Perchlorations gab bereits vor mehreren Jahren im hiesigen Laboratorium Veranlassung zur Messung der Refraktion der wasserfreien Perchlorsäure und des

[1]) So nimmt W. NERNST (Z. Elektrochem. **33**, 428. 1927; Z. physikal. Chem. **135**, 237. 1928) die Überlagerung einer Wärmetönung der Dissoziation undissoziierter Anteile bei der Verdünnung an. Vgl. auch E. LANGE mit G. MESSNER, Z. Elektrochem. **33**, 439. 1927; mit P. A. LEIGHTON, Z. Elektrochem. **34**, 566. 1928.
[2]) K. FAJANS, Naturwiss. **11**, 165. 1923.

Tabelle 3. Molrefraktion (D-Linie).

1	2	3	4	5	6
	A^-	$AH_{\text{und.}}$	$AH_{\text{und.}} - A^-$	$AH_{\text{und.}} - (A^- + H^+_{\text{Lös.}})_\infty$	$ANa_{5\,\text{norm.}} - (A^- + Na^+_{\text{Lös.}})_\infty$
HJ	19·24 [1]	13·74 [1]	− 5·50	− 4·90	− 0·225 [7]
HBr	12·67 [1]	9·14 [1]	− 3·53	− 2·93	− 0·083 [8]
HCl	9·07 [2]	6·67 [1]	− 2·40	− 1·80	− 0·053 [8]
CH_3COOH . . .	14·36 [3]	13·02 [3]	− 1·34	− 0·74	− 0·05 [10]
HNO_3	11·01 [4]	10·0 [5]	− 1·0	− 0·4	− 0·027 [7]
$^1/_2\,H_2SO_4$	7·42 [2]	6·75 [6]	− 0·67	− 0·07	0·00 [9]
$HClO_4$	13·25 [2]	13·20 [5]	0	+ 0·6	+ 0·042 [8]

Monohydrats der Perchlorsäure $HClO_4 \cdot H_2O$. A. Holstamm[11]) fand für die nach der Methode von Vorländer und V. Schilling[12]) dargestellte wasserfreie $HClO_4$ bei 25° den Brechungsindex $n = 1{\cdot}3789$, für das geschmolzene Hydrat $HClO_4 \cdot H_2O$ bei 50·0° ergab sich $n = 1{\cdot}4136$.

Die Dichten konnten aus äusseren Gründen damals nicht bestimmt werden, es wurde deshalb die Publikation der Ergebnisse aufgeschoben, und es wurden in der Dissertation für die Berechnung der Molrefraktion die Werte der Dichte benutzt, die sich bei den betreffenden Temperaturen für $HClO_4$ ($d = 1{\cdot}7580$, $R = 13{\cdot}20$) aus Messungen von Vorländer und V. Schilling, bzw. von van Wyk[13]) für $HClO_4 \cdot H_2O$ ($d = 1{\cdot}7756$, $R = 16{\cdot}67$) aus Messungen des letzteren ergaben.

Als die Refraktion der Perchlorsäure im Zusammenhang mit der Konzentrationsabhängigkeit der Refraktion starker Elektrolyte erneutes Interesse gewonnen hat, wurde die Untersuchung der Perchlorsäure von H. Kohner wieder aufgenommen, und es sind bis jetzt die käufliche (70 %) konzentrierte Säure und die daraus gewonnenen verdünnteren Lösungen untersucht worden. Nun erschien kürzlich eine Arbeit von A. Hantzsch und F. Dürigen[14]), in welcher die Molrefraktion der Perchlorsäure bei verschiedenen Konzentrationen an-

---

[1]) Vgl. I, Tabelle 2. [2]) Vgl. V, Tabelle 2. [3]) Vgl. VII, S. 516. [4]) Vgl. VII, S. 515. [5]) Vgl. Text. [6]) Vgl. V, Tabelle 3. [7]) Vgl. Fig. 1. [8]) Vgl. III, Tabelle 5. [9]) Vgl. III, Fussnote 28. [10]) Nach Messungen von J. A. Wasastjerna, Dissertation Helsingfors 1920. [11]) A. Holstamm, in Maschinenschrift vorliegende Diss., München 1925. [12]) Vorländer und V. Schilling, Ann. Chem. **310**, 369. 1900. [13]) H. J. van Wyk, Z. anorgan. Chem. **48**, 1. 1906. [14]) Z. physikal. Chem. **134**, 413. 1928.

gegeben ist, und es seien deshalb die bisher im hiesigen Laboratorium erhaltenen Resultate mitgeteilt und mit denen von HANTZSCH und DÜRIGEN verglichen (Tabelle 4).

Tabelle 4. Molrefraktion (D-Linie) der wässerigen Lösungen von Perchlorsäure bei 25·0° C.

Molproz.[1] $HClO_4$	R	Molproz. $HClO_4$	R
Nach HANTZSCH und DÜRIGEN		Nach KOHNER	
		0	(12·67)
0·993	12·67		
2·445	12·69		
		3·174	12·655
3·27	12·67	3·314	12·653
		5·658	12·642
7·35	12·72	8·026	12·634
		12·663	12·616
		15·282	12·615
		18·284	12·612
		22·31	12·629
		25·83	12·654
29·3	12·73	28·74	12·679
		Nach HOLSTAMM	
49·9	12·97 bei 50°	50	12·96[2] bei 50°
100	13·22	100	13·20 bei 25°

Wie ersichtlich, stimmen die Werte von HANTZSCH und DÜRIGEN einerseits, von HOLSTAMM andererseits für die scheinbare Refraktion der Perchlorsäure im Monohydrat (12·97 bzw. 12·96) und für die der wasserfreien Säure (13·22 und 13·20) sehr gut überein. Diese Werte werden wegen der hohen Konzentration der Säure durch die Messfehler nur wenig beeinflusst. Bei kleineren Konzentrationen ergeben, wie auch aus der Fig. 2[3]) zu erkennen ist, die Messungen von KOHNER einen ausgesprochenen Gang: mit steigender Konzentration fällt zuerst die Refraktion von dem auf unendliche Verdünnung extrapolierten Wert 12·67, erreicht bei etwa 18 Molprozenten (7·5 Mol/Liter) ein Minimum 12·61 um dann wieder zu steigen. Leider sind Lösungen über 29 Molprozente (11·5 Mol/Liter) noch nicht untersucht worden,

[1]) Bezogen auf 100 Mole des Gemisches. [2]) Erhalten aus der gemessenen Refraktion 16·67 des Hydrats nach Abzug des Wertes 3·71 für H_2O. [3]) In ihr ist, im Gegensatz zur Fig. 1, als Abscisse die Konzentration in Äquivalenten nicht pro 1000 g H_2O, sondern pro 1000 cm³ Lösung ausgedrückt.

man kann aber mit grosser Wahrscheinlichkeit annehmen, dass die Refraktion weiter steil bis zu dem erheblich höheren Wert (12,96) bei 50 Molprozenten und schliesslich bis zu dem der wasserfreien Säure (13·20) ansteigt. In den Messungen von Hantzsch und Dürigen ist dieser Gang (bis zu 29 Molprozent) nicht zu bemerken, einerseits weil ein grosses Konzentrationsgebiet nicht untersucht wurde, andererseits weil die Messgenauigkeit unzureichend sein dürfte [1]).

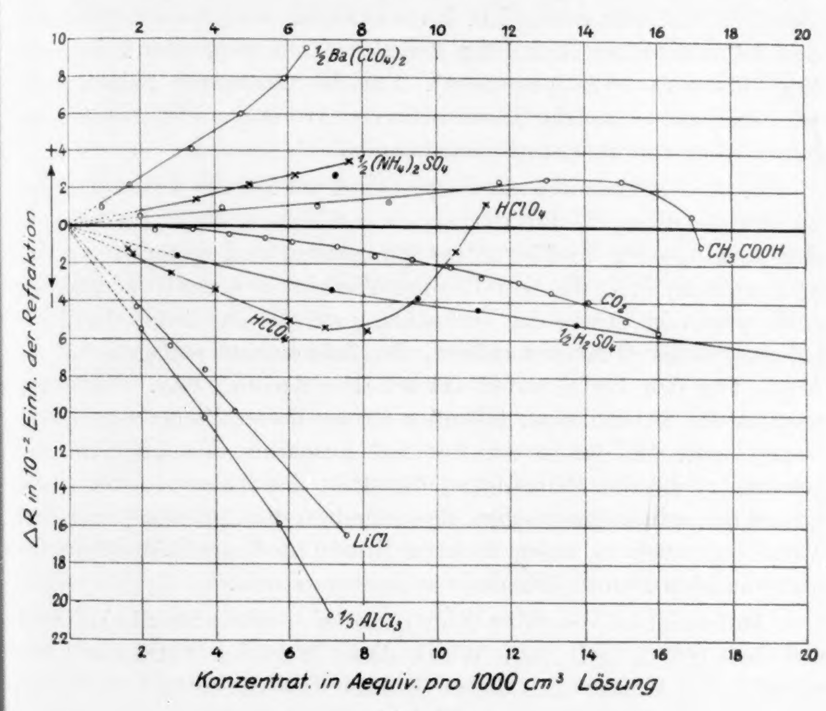


Fig. 2.

[1]) Zur Sicherheit sollen die Messungen von einem anderen Beobachter bald wiederholt werden. Dass aber die Genauigkeit vieler refraktometrischer Daten, die den theoretischen Schlüssen von Hantzsch und Dürigen zugrunde liegen, zur Feststellung feinerer Gänge unzureichend ist (die Autoren benutzen in der graphischen Darstellung der Konzentrationsgänge [Fig. 2 bis 9] für die Ordinate einen 60 mal kleineren Massstab als wir), ergibt sich aus ihrer Angabe, wonach die Refraktion z. B. von $NaCl$, $NaClO_4$, NH_4Cl von den konzentriertesten bis zu den verdünntesten Lösungen unverändert sein soll, während unsere Fig. 1 für diese Salze regelmässige, mit den im hiesigen Laboratorium angewandten Methoden leicht feststellbare Gänge aufweist. Auf einen näheren Vergleich der beiderseitigen Resultate kann aber erst

Für das Folgende kommt es hauptsächlich auf die Feststellung an, dass bei grösseren Konzentrationen die Refraktion der Perchlorsäure einen starken positiven Gang aufweist und dass von dem Wert in unendlicher Verdünnung bis zu reiner Säure ein Anstieg um etwa 0·6 Einheiten stattfindet.

Die Refraktion der Salpetersäure ist im hiesigen Laboratorium noch nicht gemessen worden, es zeigen aber Messungen sowohl von M. Le Blanc und P. Rohland[1]) als auch die von Hantzsch und Dürigen einen Abfall der Refraktion mit steigender Konzentration (bis etwa 50 Molprozenten). Für die wasserfreie Salpetersäure wird man auf Grund der Tabelle 3 in der Arbeit der letzteren Autoren einen Wert von 10·0 annehmen können.

11. Wir können nun zur Besprechung der Tabelle 3 zurückkehren. In der 4. Spalte ist die Differenz zwischen der Refraktion der homogenen undissoziierten Säure und der des Anions angegeben, d. h. die betreffenden Werte, die sämtlich negativ sind, zeigen die Stärke der Verfestigung an, die das Anion durch Anlagerung eines H-Kernes erfährt, die Zahlenwerte stellen somit ein Mass für die Deformierbarkeit des Anions dar. Die Säuren sind in der Tabelle nach fallender Grösse dieser Zahlenwerte angeordnet, und dies ist in der Tat mit Ausnahme des NO_3^- (vgl. Abschnitt 14) dieselbe Reihenfolge, die oft in den früheren Arbeiten auf Grund der refraktometrischen Eigenschaften der Anionen[2]) und ihres Verhaltens auch in vielen anderen Hinsichten[3]) als Reihenfolge der abnehmenden Deformierbarkeit angegeben wurde.

Auffallend ist der Wert Null (genauer — 0·05) für die Differenz zwischen $HClO_4$ und ClO_4^-. Würde dieser Wert der Wirklichkeit entsprechen, so könnte man daran denken, dass die in ClO_4^- durch die

eingegangen werden nach dem Erscheinen (in einem der nächsten Hefte dieser Zeitschrift) der ausführlichen Arbeiten von H. Kohner und W. Geffcken, in welchen die Messungsfehler und die Methoden zu ihrer Herabsetzung genauer diskutiert sind, sowie der in Aussicht gestellten Veröffentlichung der direkten Beobachtungsdaten von Hantzsch und Dürigen. Erst dann soll auch auf die theoretischen Schlüsse eingegangen werden, die die Autoren sowie E. Schreiner (Z. physikal. Chem. **133**, 420; **135**, 461. 1928) auf Grund von refraktometrischen Ergebnissen ziehen.

[1]) Le Blanc und P. Rohland, Z. physikal. Chem. **19**, 261. 1896. [2]) Das Acetation wurde früher nicht in den Kreis der Betrachtungen gezogen. [3]) Vgl. dazu K. Fajans, loc. cit. und Z. Kristallogr. **61**, 18. 1925. **66**, 321. 1928.

starke deformierende Wirkung des Cl^{7+} von 7 auf 3·3 reduzierte Refraktion des Sauerstoffoktetts bereits einen unteren Grenzwert (vgl. VII, S. 511), für dieses Oktett darstellt und auch durch einen angelagerten H-Kern nicht weiter vermindert werden kann. Doch ist dies nicht wahrscheinlich, denn es wird im SO_4^{--} die Refraktion 3·7 pro ein O-Oktett beim Übergang zu SO_4H_2 um 0·67 also auf 3·0 reduziert. Man muss vielmehr berücksichtigen, dass die wasserfreie Perchlorsäure sehr zersetzlich und nicht ganz einheitlich ist, Cl_2O_7 und wohl OH_3ClO_4 beigemischt erhält, so dass der gemessene Wert 13·20 nicht der reinen Säure $HClO_4$ entsprechen dürfte. Dazu kommt noch, dass für den betreffenden Wert von A. Holstamm keine grosse Genauigkeit beansprucht werden kann, da die ihm zugrunde liegenden Bestimmungen der Dichte und des Brechungsindexes nicht vom gleichen Beobachter stammen. Jedenfalls dürfte aber die Veränderung der Refraktion bei der Anlagerung des H-Kernes an das Perchloration nur gering sein und das steht mit der besonders kleinen Deformierbarkeit dieses Anions in bestem Einklang.

12. Orientiert die Spalte 4 der Tabelle 3 über die Änderung der Refraktion beim Übergang von dem freien Anion und dem freien H-Kern ($R = O$) zur undissoziierten Säure, so ist bei den Werten der Spalte 5 als Ausgangszustand das Anion und das H-Ion der Lösung, dessen Refraktion — 0·60[1]) beträgt, gewählt. Die Werte der Spalte 5 sind also um 0·60 positiver als die der Spalte 4 und stellen die Änderung der Refraktion bei dem Übergang von der gelösten vollkommen dissoziierten Säure zur homogenen ganz undissoziierten Säure, d. h. den refraktometrischen Effekt der Anlagerung des H-Kernes an das Anion unter Wegschiebung der sie trennenden Wassermoleküle[2]), dar und entsprechen somit dem in Gleichung (1) für den speziellen Fall des HCl dargestellten Vorgang des Überganges des H-Kernes vom OH_3^+ zum Anion[3]). Diese Werte sind also um so positiver, je weniger die Deformierbarkeit des Anions die des Wassermoleküls übertrifft. Beim

---

[1]) Vgl. S. 364, Fussnote 1. [2]) Bei genauerer Betrachtung müsste hier noch der refraktometrische Effekt der Vermischung der homogenen undissoziierten Säure mit Wasser berücksichtigt werden. Er ist aber nur bei schwachen Säuren messbar und beträgt nach Versuchen von H. Kohner im Falle der Essigsäure (vgl. Fig. 2) nur etwa 0·02 Einheiten der Refraktion. [3]) Wenn man von dem refraktometrischen Effekt der Einwirkung des OH_3^+ und des Anions auf das sie umgebende Wasser absieht. Vgl. S. 364, Fussnote 1.

SO_4^{--} ist der Wert —0·07 sehr klein, was der nahezu gleichen Deformierbarkeit (vgl. III, V) dieses Ions (Refraktion pro ein Sauerstoffoktett ist gleich 3·71) und des H_2O ($R = 3·71$) entspricht, bei ClO_4^- ($R_0 = 3·30$) ist er bereits positiv, da dieses Anion schwächer deformierbar als H_2O ist. Wäre der Konzentrationsgang der Refraktion bei den Säuren, ähnlich wie das für die Salze in Fig. 1 der Fall ist, im ganzen Konzentrationsbereich angenähert linear, so würden die Werte der Spalte 5 sowohl das Vorzeichen als auch die relative Stärke dieses linearen Ganges angeben. Nun muss, genau wie bei dem H-Kern, auch bei anderen wenig deformierbaren Kationen (Li^+, Na^+, Al^{3+}) die Änderung der Refraktion bei der Bildung undissoziierter Anteile in erster Linie von der relativen Deformierbarkeit des sich an das Kation anlagernden Anions und der weggeschobenen Wassermoleküle abhängen. Wenn also die Konzentrationsgänge der Salze durch den Rückgang der Dissoziation bedingt sind, müssten sie bei Salzen eines wenig deformierbaren Kations bei verschiedenen Anionen dasselbe Vorzeichen und eine ähnliche Abstufung der Stärke zeigen wie die entsprechenden Werte der Spalte 5 für die Säuren. In der Spalte 6 sind nun die Gänge für die Na-Salze durch die Änderung der Refraktion beim Übergang von unendlicher Verdünnung zu einer Lösung der Konzentration fünf Äquivalente pro 1000 g H_2O dargestellt, und wie ersichtlich ist das Vorzeichen und die Reihenfolge der betreffenden Zahlen genau die gleiche wie die der Spalte 5. Da bei den Säuren der Effekt sicher durch die Bildung undissoziierter Moleküle aus Ionen bedingt ist, gewinnt die Auffassung, dass der Konzentrationsgang der Refraktion bei den Salzen auf einem analogen Vorgang beruht, eine wertvolle Stütze.

13. Auf die Einzelheiten des Konzentrationsganges bei den Säuren, der sowohl bei der Schwefelsäure (bei etwa 40 Molprozenten, d. h. 74 Äquivalenten pro 1000 g H_2O), als auch bei der Perchlorsäure ein Minimum aufweist, soll hier nicht eingegangen werden. Eine Deutungsmöglichkeit im Falle der Schwefelsäure wurde früher (V) diskutiert, hier sei nur auf folgendes hingewiesen. Auch bei Gemischen undissoziierter Essigsäure mit Wasser und selbst bei reinem Kohlendioxyd[1]) (vgl. Fig. 2 und VII, S. 516) sind Konzentrationsgänge von der Grössenordnung von wenigen Einheiten der zweiten Dezimale festgestellt worden. Man muss also bei der Deutung

[1]) R. Philipps, Phil. Trans. [A] **213**, 1. 1914.

solcher Feinheiten der Gänge, wie sie bei den erwähnten Minimas vorliegen, solange nicht ein grösseres Material vorliegt, noch etwas vorsichtig sein. Jedenfalls entspricht aber der bei der Perchlorsäure dem Minimum folgende steile Anstieg Übergangszuständen zwischen dem weitgehend dissoziierten Hydroxoniumsalz und der undissoziierten Säure, und dürfte in Analogie zur Salzsäure und Salpetersäure bis zu hohen Konzentrationen hauptsächlich auf die *Bildung undissoziierten Hydroxoniumsalzes und schliesslich auf die der undissoziierten Säure selbst zurückzuführen* sein.

14. Von besonderem Interesse ist das *Verhalten der Salpetersäure und des Nitrations.* Dieses Anion wurde früher[1]) auf Grund der Eigenschaften seiner *festen Salze*, wie der Farblosigkeit, der Gitterenergie, der Leichtlöslichkeit seines Silbersalzes usw. den am wenigsten deformierbaren Anionen an die Seite gestellt. Dieses Verhalten entspricht gut der Tatsache, dass die Refraktion pro ein Sauerstoffoktett im Nitration (3·67) sehr nahe gleich ist der im Sulfation (3·71) oder im Wasser (3·71). Doch weicht das *Verhalten des Nitrations bei Molekülbildung* von dem des Sulfations ab. So ist die Verfestigung des Nitrations bei Anlagerung eines H-Kernes (Tabelle 3, Spalte 4) deutlich grösser als die des Sulfations und auch bei $NaNO_3$ ist der Konzentrationsgang (Tabelle 3, Spalte 6 und Fig. 1) erheblich stärker als der nicht merkliche Gang für Na_2SO_4. Diese *grössere Deformierbarkeit des Nitrations bei einseitiger Beanspruchung* im Molekül erinnert an das Verhalten des Ammonium- oder Hydroxoniumions bei ihrem Vergleich mit den Alkaliionen und muss ebenfalls durch Besonderheiten der Struktur des NO_3^- bedingt sein. Es wurde schon früher (VII) darauf hingewiesen, dass sich vom Standpunkte der Oktett-Theorie ein Unterschied des NO_3^- im Vergleich zum SO_4^{--} oder ClO_4^- *rein formal* darin bemerbar macht, dass während in den letzteren Ionen jeder Bindung zwei Elektronen entsprechen, im NO_3^- auf eine der drei N-O-Bindungen vier Elektronen entfallen.

$$\begin{array}{ccc} & :\ddot{O}: & \\ :\ddot{O}: & \ddot{S} & :\ddot{O}: \\ & :\ddot{O}: & \end{array} \qquad\qquad \begin{array}{c} :\ddot{O}:N::O: \\ :\ddot{O}: \end{array}$$

Sulfation SO_4^{--} Nitration NO_3^-

[1]) K. Fajans, vgl. S. 378, Fussnote 3.

Ist das NO_3^- im Gitter von mehreren Seiten von Kationen umgeben, so wird diese Asymmetrie durch entsprechende Elektronenbewegungen offenbar ausgeglichen, das eine der Sauerstoffatome zeigt kein ausgesprochen abweichendes Verhalten von den übrigen, und die Deformierbarkeit des Ions entspricht der mittleren Refraktion pro ein Sauerstoffoktett. Bei Molekülbildung lagert sich aber das Kation an ein bestimmtes O-Atom an, in der Elektronenverteilung kann sich dadurch eine Asymmetrie ausbilden und die mittlere Refraktion eines O-Oktetts braucht nicht ein Mass der Deformierbarkeit des Ions abgeben.

München, Chemisches Laboratorium der Bayer. Akademie der Wissenschaften.
Physik.-chem. Abtlg.

Zur Frage über den Molekularzustand der flüssigen Stoffe.

Von

Wl. Kistiakowsky.

(Eingegangen am 10. 7. 28.)

Übersicht.

Eine Klassifikation von Flüssigkeiten in sieben Gruppen erlaubt einige Regelmässigkeiten aufzufinden: Elektronenhüllen mit der Zahl 8 schützen gegen die Assoziation von Flüssigkeitsmolekeln; die Assoziation von chemischen Elementen im flüssigen Zustande ist periodisch (System MENDELEJEFF); die Assoziation in chemischen Verbindungen ist sehr oft durch Wasserstoffatome verursacht, welche mit dem Sauerstoff oder Stickstoff verbunden sind; die Assoziation der Molekeln steht in nächstem Zusammenhang mit der Deformation von Elektronenhüllen.

1. Die Frage über die Konstitution von Flüssigkeitsmolekeln hat bis jetzt keine eindeutige Lösung bekommen. Die Anhänger der Kontinuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes haben anfangs behauptet, dass die Flüssigkeitsmolekeln mit den Molekeln des gasförmigen Zustandes identisch seien. VAN 'T HOFF und danach W. RAMSAY und P. DUTOIT haben die Flüssigkeiten in zwei Gruppen geteilt und zwar: in unassoziierte und assoziierte, indem man annahm, dass bei assoziierten Flüssigkeiten sich Komplexe bilden, welche aus einigen einfachen Molekeln bestehen. Es wurden Methoden vorgeschlagen, welche, wie die Autoren behaupteten, die Zahl der einfachen Molekeln zu berechnen erlaubten, die sich zu einer komplexen Molekel vereinigen.

Es lässt sich beweisen, dass die meisten der vorgeschlagenen Methoden unrichtig sind. Die alten angewandten Methoden, wie wir es schon in den früheren Abhandlungen erwähnt hatten[1]), erlauben nur die assoziierten Flüssigkeiten von den unassoziierten qualitativ zu unterscheiden. Die quantitative Anwendung der alten Methoden fordert meistens, dass die gasförmige und flüssige Phase der betreffenden Substanz molekular identisch sein sollen, was, evident, im Falle der assoziierten Flüssigkeitsmolekeln nicht zutrifft (Wasser, Alkohole usw.).

---

[1]) WL. KISTIAKOWSKY. „Ähnlich wie die TROUTONsche Regel kann man auch die neu vorgeschlagene Regel nur dann auf assoziierte Flüssigkeiten übertragen (zur Berechnung des Molekulargewichts), wenn man den Einfluss der Assoziation auf die Konstante kennt". Z. Elektrochem. 1906. S. 514. Auch in russischer Sprache: Ann. de l'Inst. Polytechn. **20**, 35. 1913.

Zur Berechnung der Assoziation wurden am häufigsten die Capillarmethoden angewandt. In diesem Falle leiden die vorgeschlagenen Berechnungen noch dadurch, dass nach der Theorie von W. Gibbs der molekulare Zustand der Oberfläche einer assoziierten Flüssigkeit keineswegs mit dem Durchschnittszustande im Innern der Flüssigkeit identisch ist, da auf der Oberfläche der Flüssigkeit sich solche Molekeln ansammeln werden, welche die kleinste Oberflächenspannung hervorrufen.

Leider haben sich die erwähnten fehlerhaften Methoden in manche elementare Lehrbücher eingeschlichen. Selbstverständlich werden dabei widersprechende Angaben über die Grösse der Assoziation für eine und dieselbe Flüssigkeit angegeben[1]), und auch Dissoziationen für solche organische Substanzen gefunden, für welche die stöchiometrischen Formeln keine Dissoziation erlauben.

Hervorragende Autoren (W. Nernst[2]), H. Grimm[3]), K. Herzfeld[4])) sind der Meinung, dass die Frage nach den Flüssigkeitsmolekeln überhaupt keine eindeutige Lösung bekommen habe.

W. Nernst schreibt[5]): „Das Charakteristikum eines Moleküls,“ . . . . „in der Theorie von van der Waals, ausserhalb des idealen Gaszustandes, nicht mehr streng zutrifft.“

Da die Methode von van der Waals in dem Probleme der Flüssigkeitsmolekeln versagt, muss man nach anderen Methoden suchen.

2. Unten wird nur der typisch-flüssige Zustand besprochen; es wird nur das Gebiet der Temperatur ($T_s \pm 0.25\,T_s$) in der Nähe des Siedepunktes T_s (760 mm) diskutiert.

Aus energetischen Betrachtungen kann man zu dem Ergebnis kommen, dass die molekulare Verdampfungswäre (Q) beim Siedepunkt (T_s) sich durch die Gleichung berechnen lässt:

$$Q = RT_s \lg_e RT_s + z$$

Für nichtassoziierte Flüssigkeiten bekommt man einen einfacheren Ausdruck[6]):

$$Q = RT_s \lg_e R'T_s \tag{1}$$

wo R' die Zahl bedeutet, welche der Gaskonstante in Kubikzentimeter Atm. entspricht, somit $R' = 82.04$.

---

[1]) E. B. Millard, Phys. Chem. for Colleges 1926. S. 93. [2]) W. Nernst, Theoretische Chemie 1926 [3]) H. Grimm, Handb d. Physik 22. 1926. [4]) K. Herzfeld, Handb. d. Physik 22. 1926. [5]) W. Nernst, Theoretische Chemie 1926. S. 313. [6]) Wl. Kistiakowsky, Z. physikal. Chem. 107, 66. 1923; dort ist auch die ältere Literatur angegeben.

Mit der Formel (1) war die molekulare Verdampfungswärme für mehr als 110 Substanzen berechnet worden[1]). In mehr als 60 Fällen betragen die Abweichungen der berechneten Grössen ($Q_{\text{ber.}}$) von den beobachteten ($Q_{\text{beob.}}$) weniger als 3%. Aus der Tabelle 1 ist zu ersehen, dass es Stoffe gibt für die die beiden Grössen beinahe genau übereinstimmen.

Tabelle 1.
Molekulare Verdampfungswärme in Gramm-Calorien.

Formel	Benennung	T_s	$Q_{\text{ber.}}$	$Q_{\text{beob.}}$	Beobachter
Ne	Neon	27·17	415·8	415·3	Laboratorium LEYDEN
N_2	Stickstoff	77·3	1340	1340	ALT
Ar	Argon	87·43	1541	1545	Laboratorium LEYDEN
O_2	Sauerstoff	90·0	1590	1630	ALT
HCl	Chlorwasserstoff	188	3600	3600	ESTREICHER & SCHNERR
HBr	Bromwasserstoff	204·3	3940	3940	ESTREICHER & SCHNERR
$n.\ C_5H_{12}$	Pentan, n.-	309	6220	6120	S. YOUNG
$n.\ C_6H_{14}$	Hexan, n-	342	6950	6960	S. YOUNG
CCl_4	Tetrachlorkohlenstoff	349·7	7130	7120	S. YOUNG
C_6H_6	Benzol	353·4	7210	7450	S. YOUNG
C_6H_{12}	Cyclohexan	354·1	7220	7180	NAGORNOFF & ROTINIANZ
C_6H_5Cl	Chlorbenzol	405·2	8380	8330	S. YOUNG

3. Für die nichtassoziierten (auch für wenigassoziierte) Flüssigkeiten hat sich in der Nähe von T_s die Formel

$$\frac{\lg V_1}{\lg V_2} = \frac{T_2}{T_1} \tag{2}$$

gut bewährt[2]), wo V_1 und V_2 die Molekularvolumen des gesättigten Dampfes in (Kubikzentimeter ausgedrückt) und T_1 und T_2 die entsprechenden Temperaturen sind.

Aus den Gleichungen (1) und (2) für normale Substanzen, welche in der Dampfphase auch ein normales Molekulargewicht haben, kann man folgende Gleichungen ableiten:

$$Q = 2{\cdot}303\, R T_s \lg_{10} R' T_s \tag{3}$$

$$T \lg_{10} V = T_s \lg_{10} R' T_s \tag{4}$$

$$T \lg_{10} P = -\, T_s \lg_{10} R' T_s + T \lg_{10} R' T \tag{5}$$

[1]) WL. KISTIAKOWSKY, Z. physikal. Chem. **107**, 67. 1923. [2]) WL. KISTIAKOWSKY, Sur la constitution moléculaire de liquides. J. chim. phys. **24**, 317. 1927.

In allen diesen Gleichungen kommt eine Grösse $T_s \lg_{10} R' T_s$ vor, welche wir als Π bezeichnen und kurzum als individuelle Konstante der gegebenen Flüssigkeit benennen, somit ist:

$$\Pi = T_s \lg_{10} R' T_s \quad (6)$$

Es ist evident, dass man Π aus den experimentellen Daten für Q, V, P, und T_s mit Hilfe der Gleichungen (3), (4), (5) und (6) berechnen kann.

Da bei der Ableitung der erwähnten Gleichungen immer das normale M (Molekulargewicht), wie im flüssigen, so auch im gasförmigen Zustande angenommen war, ist es möglich, die Konstanz der Grösse Π, welche aus den erwähnten einfachen Gleichungen berechnet ist, als Kriterium für den Molekularzustand der Flüssigkeit anzunehmen.

4. Im Zusammenhang mit den chemischen und elektrischen Eigenschaften und den Ergebnissen über die Grösse Π haben wir eine Klassifikation der Flüssigkeiten in sieben Gruppen vorgeschlagen[1]).

Die Gruppen sind folgende:

1. Gruppe. Das sind die am wenigsten assoziierten Flüssigkeiten. Hierzu gehören die aliphatischen gesättigten Kohlenwasserstoffe von C_5 bis C_{10} und die kondensierten Edelgase; eine Ausnahme macht Helium[2]).

2. Gruppe. Das sind Flüssigkeiten mit einer sehr kleinen Assoziation, welche nicht mehr berechnet werden kann. Hierzu gehören einige aromatische Kohlenwasserstoffe (C_6H_6, $C_6H_5CH_3$ und andere) und einige haloidsubstituierte Kohlenwasserstoffe (CCl_4, C_6H_5Cl und andere).

3. Gruppe. Das sind merklich assoziierte Flüssigkeiten. Dazu gehört die Mehrzahl der chemischen Substanzen mit Atombindungen, z. B. die kondensierten elementaren Gase (N_2, O_2, Cl_2), einige Haloidverbindungen (HCl, HBr, HJ) Äther und Ester und auch sehr viele andere organische Substanzen.

4. Gruppe. Das sind die starkassoziierten Flüssigkeiten mit normalem Molekulargewicht in der Dampfphase. Hierzu gehören: Wasser, Alkohole, Ammoniak, Amine und andere (mit den Resten $-OH$ und $-NH_2$).

[1]) Wl. Kistiakowsky, Letztes Zitat S. 383 und auch in russischer Sprache: Angewandte physikalische Chemie. Leningrad. Ausg. Kubuts 1926. S. 32ff.

[2]) Das flüssige Helium ist zweifellos eine assoziierte Flüssigkeit; es zeigt ein Dichtemaximum ungefähr bei 2·3° abs. ähnlich wie Wasser bei 277° abs.

5. Gruppe. Das sind die starkassoziierten Flüssigkeiten mit assoziierten Dämpfen. Hierzu gehören einige Fettsäuren ($C_2H_4O_2$, $C_3H_6O_2$ und andere) und auch flüssiger Schwefel, Selen, Arsen, Phosphor usw.

6. Gruppe. Dazu gehören die Flüssigkeiten — chemische Individuen, welche merklich elektrolytisch leiten, d. h. geschmolzene Substanzen mit Ionenbindungen (Salze und dergleichen).

7. Gruppe. Hierzu gehören die Flüssigkeiten, welche metallisch leiten, d. h. Metalle in flüssigem Zustande.

Bei der Anwendung oben erwähnter Methoden muss man in Schlussfolgerungen vorsichtig sein. In manchen Fällen kommt es vor, dass die Eigenschaften einer Flüssigkeit ganz gut mit einer von den oben angegebenen Gleichungen übereinstimmen, woraus man jedoch noch nicht schliessen darf, dass die betreffende Flüssigkeit nur aus einfachen Molekeln besteht. Die Assoziation ändert nicht nur die berechnete Grösse (Q, P oder V), sondern auch andere thermische Grössen (z. B. T_s und T_k), was zu einer zufälligen Übereinstimmung führen kann.

Nur die gleichzeitige Anwendung der oben erwähnten Gleichungen auf die gesamten experimentellen Daten (für Q, P und V) erlauben uns über die Molekularkonstitution einer gegebenen Substanz in flüssigem, eventuell auch in gasförmigem Zustande zu urteilen.

Mit der soeben beschriebenen Methode wurden viele Substanzen untersucht, wobei es sich erwies, dass die erhaltenen Schlussfolgerungen mit denen der früher mit der Formel für die Poissonsche Konstante erhaltenen[1]) qualitativ gut übereinstimmen. Die Formel von 1904 (Regel von Kistiakowsky[2]) erlaubt nur wenigassoziierte (Gruppe 1, 2 und 3) von starkassoziierten (Gruppe 4 und 5) Flüssigkeiten zu unterscheiden.

5. Die erhaltenen Ergebnisse über die Assoziation verschiedener Flüssigkeiten konnten nicht durch die Theorie der Nebenvalenzen erklärt werden.

Wir machen hier einen Versuch die neuen Anschauungen (N. Bohr, G. Lewis, E. Knorr, K. Fajans, Erich Müller) über die Art der

---

1) Wl. Kistiakowsky, Ann. de l'Inst. Polytechn. **1**, 425. 1904. Z. Elektrochem. 1906. S. 513. 2) Paul Walden, Molekulargrössen. Theod. Steinkopff (1923), S. 53, schreibt: „Diese Regel ist von W. Kistiakowsky (1904) und von P. Walden (1908) aufgefunden und geprüft worden."

chemischen Bindungen auf die Probleme der Assoziation der Molekeln in Flüssigkeiten anzuwenden.

Das Grundprinzip zur Lösung dieser Probleme bleibt das allgemeinbekannte[1]): „dass die Atome bestrebt sind zu Gruppen zusammenzutreten, welche möglichst stabilen Elektronenanordnungen entsprechen."

Von Anfang an muss man auf den Elektronenbau hindeuten, welcher wahrscheinlich am wenigsten zur Assoziation fähig ist. Das kann am besten durch Heranziehung folgenden Absatzes, der aus einer Abhandlung von K. Fajans entnommen ist, geschehen[2]): „So werden z. B. bei der Bildung einer Chlormolekel die 14 Aussenelektronen der zwei Chloratome in der Weise den zwei Chlorkernen zugewiesen, dass jedes von ihnen die eine stabile Edelgashülle bildende Zahl 8 erhält, indem zwei Elektronen in der Molekel beiden Kernen gemeinsam angehören."

Die Bildung von Elektronenhüllen (Zahl der Elektronen 8) kann man als schützend gegen chemische Einwirkungen betrachten, auch gegen die Assoziation. Unseren Angaben entsprechend kondensieren sich Neon und Argon zu unassoziierten Flüssigkeiten (Gruppe 1), Helium dagegen bildet eine assoziierte Flüssigkeit. Es kommt eine beachtenswerte Tatsache zum Vorschein, dass die zwei Elektronenringe des Heliums nicht beständig genug sind, um bei der Annäherung der Atome im flüssigen Zustande des Heliums der Deformation zu widerstehen. Selbstverständlich ist es, dass die Deformation des Heliumatomes als Assoziation zustande kommt.

6. Wenn Chlor, Sauerstoff und Stickstoff zu Flüssigkeiten kondensiert werden, so bilden sie wenigassoziierte Substanzen, der letzte Umstand kann durch die oben erwähnten (für Chlor) Konfigurationen (G. Lewis, K. Fajans Cit.) erklärt werden:

$$:\underset{..}{\overset{..}{Cl}}:\underset{..}{\overset{..}{Cl}}: \qquad \vdots\, O : O\, \vdots \qquad :\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{N}}\,\vdots\, N:$$

Alle Atome von Cl, O und N sind von acht Aussenelektronen umhüllt, was zu einer verhältnismässig beständigen Konfiguration führt. Die Annäherung der Moleküle in flüssigem Zustande führt in diesem Falle nur zu kleinen Deformationen, infolgedessen gehören

---

[1]) Robert Müller, Molekülbau. Verl. F. Enke, Stuttgart 1928. S. 43.

[2]) Robert Müller, Molekülbau 1928. S. 57.

flüssiges Chlor, Sauerstoff und Stickstoff zu wenig assoziierten Substanzen (Gruppe 3).

7. Eine ganz besondere Stelle nimmt das Wasserstoffatom ein. Es ist bekannt[1]): „dass der Wasserstoff ganz ausserordentlich befähigt ist Atombindung, also gemeinsame Elektronenbahnen auszubilden.“ Damit harmoniert die Tatsache, dass Wasserstoff selbst bei der Kondensation eine starkassoziierte Flüssigkeit (Gruppe 4) bildet.

Über die Konfiguration der assoziierten Wasserstoffmolekeln kann man nur provisorisch sprechen. Die Analogie zwischen den Wasserstoffmolekeln und den Heliumatom, welche sich in den zwei Elektronenringen äussert, kann auch zu einer analogen Konfiguration der Molekeln in flüssigem Wasserstoff und Helium führen.

8. Wenn wir jetzt zur Betrachtung des periodischen Systems der Elemente im Zusammenhang mit ihrer Assoziation in flüssigem Zustande übergehen, so entsteht ein lehrreiches Bild, welches aus der Tabelle 2 zu ersehen ist.

Aus der Tabelle 2 ist es ersichtlich, dass die Assoziationsfähigkeit der Elemente im flüssigen Zustande deutlich periodisch ist und mit den grossen Perioden zusammenfällt.

9. Wenn man zum Studium der Molekeln, welche aus verschiedenen Atomen zusammengesetzt sind, übergeht, so kommen dann wieder die besonderen Eigenschaften des Wasserstoffatomes zum Vorschein.

Um sich in den komplizierten Verhältnissen der gebundenen Wasserstoffatome einigermassen zu orientieren, fangen wir mit der Beschreibung der wichtigsten Tatsachen an.

Das Wasserstoffatom kann sehr oft als die Ursache der Assoziation betrachtet werden, z. B. die Säuren ($R.COOH$) und die Alkohole (R_1OH) gehören zu den assoziierten Flüssigkeiten (Gruppe 5 und 4), die Ester ($R.COO.R_1$) und Äther (R_1OR_1) dagegen gehören zu den wenigassoziierten Flüssigkeiten (Gruppe 3).

Die Amine mit dem Rest $—NH_2$ sind assoziierte Flüssigkeiten (Gruppe 4 oder 5), aber die Verbindungen mit den Resten $— N\langle{R \atop R_1}$ gehören zu den wenigassoziierten Flüssigkeiten (Gruppe 3).

---

[1]) ROBERT MÜLLER, Molekülbau 1928. S. 57.

Tabelle 2.

Formel	Atom		Molekel in der Nähe des T_s		Gruppe
	Die Zahl der inneren Elektronen	Die Zahl der Aussenelektronen	Gasförmiger Zustand	Flüssiger Zustand	
H	1	—	H_2	H_{2n}	4
He	2	—	He	He_n	4
Li	2	1	Li	—	7
Be	2	2	Be	—	7
B	2	3	—	—	4 oder 5 (vorausgesetzt)
C	2	4	—	—	4 oder 5 (vorausgesetzt)
N	2	5	N_2	meistens N_2	3
O	2	6	O_2	meistens O_2	3
F	2	7	F_2	meistens F_2	3
Ne	2	8	Ne	Ne	1
Na	10	1	Na	—	7
Mg	10	2	Mg	—	7
Al	10	3	Al	—	7
Si	10	4	—	—	5 (vorausgesetzt)
P	10	5	P_n	P_n	5
S	10	6	S_n	S_n	5
Cl	10	7	Cl_2	meistens Cl_2	3
Ar	10	8	Ar	Ar	1
$K-Ge$	—	—	—	—	7
As	28	5	As_n	As_n	5[1]
Se	28	6	Se_n	Se_n	5
Br	28	7	Br_2	meistens Br_2	3
Kr	28	8	Kr	Kr	1

Die kondensierte HCN bei T_s ist eine starkassoziierte Flüssigkeit, die Nitrile jedoch mit dem Rest $-CN$ sind wenig assoziiert.

Besonders auffallend sind die Verhältnisse in isosteren Verbindungen

$\vdots O \vdots O \vdots$ ist wenig assoziiert im flüssigen Zustande,

$H \colon \overset{\colon}{\underset{\cdot}{N}} \colon \overset{\colon}{\underset{\cdot}{N}} \colon H$ ist stark assoziiert.

[1]) In der Nähe des T_s scheint nur die nichtmetallische Modifikation beständig zu sein.

Bemerkenswert ist diese Reihe:

$:\overset{..}{\underset{..}{Cl}}:H$ ist wenig assoziiert im flüssigen Zustande (Gruppe 3),

$H:\overset{..}{\underset{..}{O}}:H$ ist stark assoziiert (Gruppe 4),

$H:\overset{..}{\underset{\underset{H}{..}}{N}}:H$ ist stark assoziiert im flüssigen Zustande (Gruppe 4),

$H:\overset{\overset{H}{..}}{\underset{\underset{H}{..}}{C}}:H$ ist wenig assoziiert im flüssigen Zustande (Gruppe 3).

Und zum Schluss hat man in den aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit der Konfiguration:

$$H:\overset{\overset{H}{..}}{\underset{\underset{H}{..}}{C}}:\overset{\overset{H}{..}}{\underset{\underset{H}{..}}{C}}:\overset{\overset{H}{..}}{\underset{\underset{H}{..}}{C}}:\overset{\overset{H}{..}}{\underset{\underset{H}{..}}{C}}:\overset{\overset{H}{..}}{\underset{\underset{H}{..}}{C}}:H$$

die am wenigsten assoziierten Flüssigkeiten (Gruppe 1).

Aus den mitgeteilten Tatsachen ist ganz deutlich zu ersehen, dass das Wasserstoffatom oft die Ursache der Assoziation ist, aber die Möglichkeit des Eintrittes der Assoziation hängt auch von den Atomen, mit welchen der Wasserstoff gebunden ist, ab.

Im allgemeinen ruft nur der Wasserstoff, welcher mit dem Sauerstoff bzw. Stickstoff gebunden ist, eine starke Assoziation hervor.

Es scheint, dass gerade dort, wo ein Übergang von reiner Atombindung zu einer Ionenbindung möglich ist, eine starke Assoziation beobachtet wird.

Kohlenstoff hat keine Neigung zur Ionenbindung, und man beobachtet bei Kohlenwasserstoffen die am wenigsten assoziierten Flüssigkeiten.

Die moderne Konfiguration von mehreren organischen Verbindungen kann man in den Abhandlungen von Erich Müller[1]) finden. Je symmetrischer und beständiger die Konfiguration ist, desto weniger assoziiert ist die betreffende Substanz im flüssigen Zustande. Auffallend ist es, z. B., dass Benzol zur zweiten Gruppe und Cyclohexan zur ersten Gruppe gehören.

10. Versuchen wir endlich die oben mitgeteilten Tatsachen auf den Boden der neuen Atomforschung zu übertragen, so finden wir

---

[1]) Erich Müller, Z. Elektrochem. **31**, 46, 143. 1925.

von Anfang an grosse Schwierigkeiten, da selbst das einfache Problem von der Bindung zweier Wasserstoffatome zur Molekel zwei unabhängige Auflösungen hat:

BOHR-DEBYE Theorie[1]) und die W. PAULY-W. NERNST-Theorie[2]).

Uns scheint es, dass die BOHR-DEBYE-Theorie einfacher und bequemer zur weiteren Entwicklung ist.

Zusammenfassung.

1. Es wird eine neue Methode zur Untersuchung des Molekularzustandes von Flüssigkeiten vorgeschlagen.

2. Es werden Formeln für Verdampfungswärme, Volumen und Sättigungsdrucke der Flüssigkeiten besprochen, welche zur Lösung der erwähnten Probleme benutzt werden können.

3. Im Zusammenhang mit den chemischen und elektrischen Eigenschaften und den Ergebnissen der Formeln wird eine Klassifikation der Flüssigkeiten in sieben Gruppen vorgeschlagen.

4. Ein Versuch wird gemacht, die neuen Anschauungen über die Art der chemischen Bindungen auf die Probleme der Assoziation der Flüssigkeitsmolekeln anzuwenden.

5. Die Bildung von Elektronenhüllen (Zahl 8) kann man nicht nur als schützend gegen chemische Einwirkungen, sondern auch gegen die Assoziation betrachten. Neon und Argon im flüssigen Zustande gehören zu wenigassoziierten Flüssigkeiten.

6. Die Assoziationsfähigkeit der chemischen Elemente im flüssigen Zustande ist deutlich periodisch und fällt mit den grossen Perioden des MENDELJEWschen Systemes zusammen.

7. Die Assoziation der Molekeln in flüssigen chemischen Verbindungen ist sehr oft durch Wasserstoff verursacht; nur das Wasserstoffatom, welches mit dem Sauerstoff bzw. Stickstoff gebunden ist, ruft eine starke Assoziation hervor.

8. Die Assoziation der flüssigen Molekeln steht in nächstem Zusammenhang mit der Deformation von Elektronenhüllen.

---

[1]) Vgl. ERICH MÜLLER, Z. Elektrochem. **31**, 42. 1925. [2]) ERICH MÜLLER, Z. Elektrochem. **31**, 45. 1925.

Leningrad, Mai 1928.